Nichtgleichgewichts-Phasenübergänge bei der Katalytischen Oxidation von CO an Pt(100)

Ronald Imbihl

1984

Diss.
München

NICHTGLEICHGEWICHTS-PHASENÜBERGÄNGE BEI DER KATALYTISCHEN OXIDATION VON CO AN PT(100)

DISSERTATION

DER

FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE

DER

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

MÜNCHEN

VORGELEGT VON

RONALD IMBIHL

AUS SCHWABMÜNCHEN

1984

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Ertl

2. Prof. Dr. K. Wandelt

Tag der mündlichen Prüfung: 8.3.84

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1980 bis Januar 1984 am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Ertl bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse am Fortgang der Experimente und für viele fruchtbringende Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt allen Mitgliedern des Arbeitskreises und des Instituts für ihre Hilfsbereitschaft und die freundliche Arbeitsatmosphäre, die sie zu vermitteln wußten.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich Dr. J. Rüstig, dessen Mithilfe und experimentellen Erfahrungen es zuzuschreiben ist, daß diese Arbeit erfolgreich begonnen werden konnte.

Mein besonderer Dank gilt Dr. J. Behm, der mir in zahllosen Diskussionen wertvolle Anregungen gab.

Bei meinen Laborkollegen Dr. M. Cox, Volker Penka und Robert Schwankner bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche, aufgelockerte Laboratmosphäre.

Herrn Herz, Herrn Rupp und allen übrigen Mitgliedern des Elektronik-Labors und der feinmechanischen Werkstätte danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Für die Anfertigung des Typoskripts bedanke ich mich bei Frau H. Schäufler.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Einleitung		1
1.	Untersuchungsmethoden und Experimentelles	
1.1	Allgemeines	4
1.2	Beugung niederenergetischer Elektronen	
1.2.1	Versuchsanordnung	5
1.2.2	LEED-Theorien	7
1.2.3	Einfluß des LEED-Instruments	8
1.2.4	Video-LEED-System	12
1.3	Änderung der Austrittsarbeit	17
1.4	UHV-System und verwendete Gase	19
1.5	Probenpräparation und Probenhalterung	22
2.	Die Adsorption von O_2 auf Pt(100)	
2.1	Einleitung	24
2.2	Gleichgewichtsmessungen	
2.2.1	Ergebnisse	
2.2.1.1	LEED und $\Delta\varphi$ bei der thermischen Desorption	29
2.2.1.2	LEED und $\Delta\varphi$ bei der Pt(100)/O_2-Hysterese	32
2.2.1.3	Die Pt(100)/O_2-Hysterese bei verschiedenen O_2-Partialdrucken	37
2.2.1.4	Bestimmung der isosteren Adsorptionswärme	39
2.2.2	Diskussion	
2.2.2.1	Die Energetik des durch O_2-Adsorption induzierten Phasenüberganges 1 x 1 ⟷ hex	43
2.2.2.2	Vergleich mit den aus TD-Spektren erhaltenen Werten	50
2.3	Messungen zur Adsorptionskinetik Pt(100)/O_2	
2.3.1	Einleitung	52
2.3.2	Der Einfluß von Oberflächendefekten	53
2.3.3	Der Einfluß eines Phasenüberganges in der chemisorbierten Schicht	
2.3.3.1	Adsorption bei Temperaturen unterhalb des Phasenüberganges	57

2.3.3.2	Adsorption bei Temperaturen oberhalb des Phasenüberganges	63
2.4	LEED-Strukturen	69
2.5	Zusammenfassung	75
3.	Die Reaktion von präadsorbiertem Sauerstoff mit CO	
3.1	Einleitung	76
3.2	Experimentelle Prozedur	83
3.3	Ergebnisse	
3.3.1	Messungen oberhalb Raumtemperatur	
3.3.1.1	$\Delta\varphi$-Messungen	83
3.3.1.2	Korrelation der $\Delta\varphi$-Ergebnisse mit LEED	88
3.3.2	Messungen unterhalb Raumtemperatur	
3.3.2.1	Belegungsexperimente	98
3.3.2.2	Aufheizmessungen	
3.3.2.3	Die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion	108
3.4	Diskussion	112
3.5	Zusammenfassung	118
4.	LEED und Austrittsarbeitsmessungen der kinetischen Oszillationen an Pt(100)	
4.1	Einleitung	119
4.2	Kinetische Oszillationen bei der katalytischen CO-Oxydation auf Platin-Oberflächen	
4.2.1	Hysterese-Effekte bei der Kinetik der CO-Oxydation	120
4.2.2	Kinetische Oszillationen der CO-Oxydation	
4.2.2.1	Bisherige Untersuchungen ohne UHV-Bedingungen	124
4.2.2.2	Oszillationsmessungen unter UHV-Bedingungen	125
4.2.2.3	Vorschlag eines Mechanismus für die kinetischen Oszillationen über Strukturänderungen der Oberfläche	128
4.3	Der Nachweis des Phasenüberganges hex⟷1 x 1 bei den kinetischen Oszillationen mit Hilfe von LEED	
4.3.1	Die Erzeugung von Oszillationen	130
4.3.2	Ergebnisse der LEED-Messung	132

4.3.3	Diskussion	
4.3.3.1	Änderung der Sauerstoffbedeckung	141
4.3.3.2	Entstehung der hex-Phase	145
4.3.3.3	Vergleich mit dem Oszillationsmodell	148
4.3.4	Zusammenfassung	153
4.4	Das Hysterese-Verhalten von Pt(100) im $CO + O_2$-Gemisch	
4.4.1	Allgemeines	154
4.4.2	Das Hysterese-Verhalten bei $p_{O_2}/p_{CO} < 20 : 1$	
4.4.2.1	Die Untersuchung des Aufheizvorganges	156
4.4.2.2	Bestimmung der Aktivierungsenergie des $\Delta\varphi$-Abfalles	162
4.4.2.3	Die Untersuchung des Abkühlvorganges	168
4.4.2.4	Die Abhängigkeit vom Verhältnis p_{O_2}/p_{CO}	170
4.4.3	Das Hysterese-Verhalten bei $p_{O_2}/p_{CO} > 20 : 1$	
4.4.3.1	Allgemeines	176
4.4.3.2	Ergebnisse	176
4.4.3.3	Diskussion	180
4.4.4	Der Einfluß von Oberflächendefekten	182
4.4.5	Zusammenfassung	185
4.5	Inselbildungsmechanismen	
4.5.1	Einschränkungen bei der Anwendung der LEED-Methode	186
4.5.2	Inselstrukturen bei den Oszillationen	187
4.5.3	Experimentelle Ergebnisse	
4.5.3.1	Inselgrößenveränderungen der c(2 x 2)-Struktur bei den Hysterese-Messungen von $CO + O_2$ auf Pt(100)	188
4.5.3.2	Veränderungen der Inselgröße der c(2 x 2)-Struktur bei den Oszillationen	192
4.5.4	Diskussion	197
4.6	Abhängigkeit der Oszillationen von den Druck- und Temperaturbedingungen	
4.6.1	Einleitung	201
4.6.2	Instabile Oszillationen	202
4.6.3	Abhängigkeit von den Druck- und Temperaturbedingungen	

4.6.3.1	Abhängigkeit vom Gesamtdruck	205
4.6.3.2	Abhängigkeit vom Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} und der Temperatur	208
4.6.4	LEED-Messungen	214
4.6.5	Diskussion	217
4.7	Räumliche Selbstorganisation bei den kinetischen Oszillationen	
4.7.1	Einleitung	222
4.7.2	Lateral auflösende Messungen der Sekundärelektronenausbeute	
4.7.2.1	Experimentelles	224
4.7.2.2	Ergebnisse	225
4.7.3	Lateral auflösende Messungen bei den Oszillationen über ein 'Scanning-LEED-Verfahren'	
4.7.3.1	Einleitung	235
4.7.3.2	Experimentelles	236
4.7.3.3	Ergebnisse	
4.7.3.3.1	Line-Scan-Messungen	239
4.7.3.3.2	Zweidimensionale LEED-Scan-Messungen	248
4.7.4	Diskussion	254
4.8	Ein einfaches Modell der Oszillationen	
4.8.1	Einleitung	262
4.8.2	Diskussion eines möglichen Oszillations-mechanismus	263
4.8.3	Zusammenfassung	273
5.	Zusammenfassung	275
6.	Literaturverzeichnis	278
Anhang:	Formulierung eines Reaktions-Diffusions-Gleichungssystems für die Kinetik der bei den Oszillationen stattfindenden Oberflächenvorgänge	283

Einleitung

Chemische Reaktionen verlaufen normalerweise unter stetigem Verbrauch der Ausgangsstoffe und stetiger Bildung der Produktstoffe. Dabei nähern sich die Konzentrationen meist monoton ihrem chemischen Gleichgewicht. Eine Klasse von chemischen Reaktionssystemen verhält sich anders: Zwischenprodukte werden in periodischem Wechsel ständig gebildet und abgebaut /9/. Das bekannteste Beispiel solcher oszillierender chemischen Reaktionen ist die sogenannte Belousov-Zhabotinsky-Reaktion /10/.

Es gibt mehrere Reaktionen dieses Typs, die sich in der organischen Stoffkomponente unterscheiden. Bei ihnen oxydieren Bromat-Ionen in schwefelsaurer Lösung eine CH-acide Verbindung (Malonsäure. Acetylaceton, u.a.). Die Reaktion wird durch Metallionen katalysiert (La^{3+}, Mn^{2+}). Es treten oszillatorische, regelmäßige Konzentrationsänderungen auf, die sich durch einen beigegebenen Redoxindikator als periodische Farbwechsel sichtbar machen lassen. Solche Oszillationen entstehen nur, wenn die Konzentrationen der Reaktanten in einem bestimmten Verhältnis stehen. Durchläuft ein System auf seinem Weg zum thermodynamischen Gleichgewicht diesen Bereich, schwingt es. Sobald es ihn wieder verläßt, zeigt es wieder sein normales Reaktionsverhalten. So gesehen sind Oszillationen ein besonderes kinetisches Verhalten während eines Reaktionsablaufes. Die Oszillationen sind an den Umsatz von chemischer Energie gebunden und nur möglich, solange sich das System in einem Nicht-Gleichgewichtszustand befindet.

Der Chemismus der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion, der sehr kompliziert ist und mehr als 20 Zwischenstoffe umfaßt, ist inzwischen weitgehend aufgeklärt /12/. Man konnte zeigen, daß die Oszillationen mit den kinetischen Gleichungen eines vereinfachten Reaktionsschemas zu erzeugen sind /10, 12/. Zwischen den kinetischen Gleichungen müssen bestimmte Kopplungen vorhanden sein, um Oszillationen zu erklären, dergestalt, daß mindestens ein Schritt mit einer Rückkopplung vorhanden sein muß, d.h. das Produkt einer Reaktion muß zurückwirken auf seine eigene Bildungsrate /12/. Es wurden inzwischen sehr viele kinetische Reaktionsgleichungen diskutiert, die zu Oszillationen führen können. Sehr häufig werden

dabei einer oder mehrere sogenannte autokatalytische Reaktionsschritte angenommen, die nach dem Schema A + C→2 C funktionieren.

Seit der Entdeckung der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion ist eine große Anzahl anderer oszillierender chemischer Systeme gefunden worden, vor allem im Bereich biochemischer Reaktionen /9/, wo die oszillierenden chemischen Systeme als Grundlage zur Erklärung von Lebensvorgängen gedeutet wurden. Der theoretische Hintergrund dieser Phänomene wurde in der Thermodynamik der offenen Systeme und in mathematischen Theorien, die die Oszillationen aus der Struktur der kinetischen Gleichungen und Symmetrieüberlegungen herleiten, umfassend ausgebildet /3, 4, 5/.

Auch in der heterogenen Katalyse wurde in den letzten Jahren über zahlreiche zeitlich oszillierend verlaufende Reaktionen berichtet /6/. Bei der Erklärung dieser Erscheinungen war aber eine allgemeine Schwierigkeit vorhanden, die in der zu geringen Information über das eigentliche Geschehen auf der Oberfläche bestand. Die meisten dieser Untersuchungen wurden bei hohen Drücken (> 1 Torr) an schlecht definierten Oberflächen ausgeführt, bei denen nur auf sehr indirekte Weise über die Messung der Abhängigkeit der Produktbildungsrate von den Temperatur- und Druckbedingungen auf den Mechanismus zurückgeschlossen werden konnte. Lediglich bei der Reduktion von NO mit CO an Platinoberflächen, die von Lintz und Weisker /11/ durchgeführt wurde, wurden Umsatzoszillationen der CO_2-Rate im Hochvakuum-Bereich untersucht, allerdings auch an einer in Struktur und Zusammensetzung nicht genau definierten Oberfläche. Die Entwicklung oberflächenempfindlicher Methoden mit der Kombination geeigneter Untersuchungsbedingungen im Ultrahochvakuum in den vergangenen Jahren gibt andererseits die Möglichkeit an die Hand, das Oberflächengeschehen bei diesen Phänomenen direkt zu analysieren und einen direkteren Zugang zum Mechanismus zu finden. Die Entwicklung der Einkristall-Untersuchungsmethode ermöglicht es zudem, den Einfluß von Oberflächenstrukturen gezielt festzustellen.

In den vergangenen beiden Jahren wurden Oszillationen bei der durch Platin katalysierten Reaktion $CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2$ erstmalig unter UHV-Bedingungen an definierten polykristallinen und ein-

kristallinen Oberflächen gemessen /1, 2/. Es zeigte sich eine ausgeprägte Strukturabhängigkeit der Umsatzoszillationen, die zu einem mikroskopischen Modell der Oszillationen führte, das diese über Strukturveränderungen der Oberfläche, die während der Reaktion ablaufen, erklärt. Dieses Modell wird im nachfolgenden Text noch erläutert werden.
In den erwähnten Messungen stand keine Möglichkeit zur Verfügung, die prognostizierten Strukturveränderungen der Oberfläche über eine Beugungsmethode nachzuweisen. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die Messungen der kinetischen Oszillationen der CO_2-Produktionsrate an der dafür besonders geeigneten Pt(100)-Oberfläche mit einer UHV-Apparatur weitergeführt, an der die Möglichkeit bestand, über die Beugung von langsamen Elektronen (LEED) Strukturveränderungen der Oberfläche in situ zu verfolgen. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen hatten zum Ziel, Einblick in den mikroskopischen Mechanismus der kinetischen Oszillationen der heterogen katalysierten CO-Oxidation zu gewinnen und dabei die Möglichkeit moderner Oberflächenanalysenmethoden zu nutzen.

Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen der kinetischen Oszillationen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. M.P. Cox und Dr. J. Rüstig (4.3) durchgeführt.

1. Untersuchungsmethoden und Experimentelles

1.1 Allgemeines

Die Untersuchung der Wechselwirkung von Gasen mit Festkörperoberflächen stellt sich in einem umfassenderen Zusammenhang als der Versuch dar, die physikalischen und chemischen Vorgänge zu verstehen, die in der heterogenen Katalyse, bei Korrosionsprozessen und in einer Reihe anderer technisch bedeutsamer Prozesse auf Oberflächen ablaufen.

Der Weg, der dabei beschritten wird besteht darin, unter exakt definierten experimentellen Bedingungen und unter Verwendung oberflächenspezifischer Untersuchungsmethoden eine Klärung elementarer Zusammenhänge zu erreichen, die die Plattform zum Verständnis der weitaus komplexeren Vorgänge an Grenzflächen unter realen Bedingungen schaffen.

Durch Ultrahochvakuumbedingungen (UHV), Verwendung von reinsten Gasen und Einkristalloberflächen können in ihrer Struktur und Zusammensetzung genau charakterisierte Probenoberflächen erzeugt werden, deren Adsorptionseigenschaften unter Verwendung geeigneter Untersuchungsmethoden dann studiert werden können. Hierbei ist man an Informationen interessiert, die spezifisch über die Veränderungen in den obersten Atomlagen eines Festkörpers Auskunft geben, d.h. oberflächenspezifisch sind.

Hierzu wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl von Methoden entwickelt, von denen viele darauf beruhen, daß die Festkörperoberfläche mit niederenergetischen Teilchen beschossen wird (Elektronen, Ionen, Photonen, Neutralteilchen), die nur eine geringe Eindringtiefe besitzen. Die emittierten Teilchen, die in Bezug auf Intensität, Energie und Winkelverteilung analysiert werden können, stammen aus dem unmittelbaren Oberflächenbereich und besitzen somit die gewünschte Oberflächenspezifität.

In dieser Arbeit wurden vorwiegend zwei Untersuchungstechniken eingesetzt, die Beugung langsamer Elektronen und die Messung der Elektronenaustrittsarbeit einer Oberfläche, deren Aussagekraft und experimentelle Realisierung im folgenden Abschnitt dargestellt wird.

1.2 Beugung niederenergetischer Elektronen

1.2.1 Versuchsanordnung

Die Festkörperoberfläche wird einem Strahl monoenergetischer Elektronen im Energiebereich von 25eV bis einigen Hundert eV ausgesetzt. Gemäß der Wellennatur der Elektronen treten hierbei Beugungsphänomene an den Atomen der Oberfläche auf, die mit dieser Methode analysiert werden.

Die verwendeten Elektronen haben entsprechend der de Broglie-Beziehung

Gl. 1.1 $$\lambda = \sqrt{\frac{150 \cdot 4}{U\ |eV|}}\ |Å|$$

eine Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände auf der Oberfläche.

Aus der Beugung resultieren Intensitätsmaxima der elastisch zurückgestreuten Elektronen in Richtungen, in denen die Differenz der Wellenvektoren der Primärelektronen $\vec{K}_0$ und der gestreuten Elektronen $\vec{K}'$ gleich einem Vektor des reziproken Gitters $\vec{g}$ ist.

Gl. 1.2 $$\vec{g} = \Delta\vec{K} = \vec{K}' - \vec{K}_0$$

Das beobachtete LEED-Beugungsbild spiegelt also das reziproke Gitter der Oberfläche wider.

Führt die Adsorption von Atomen oder Molekülen zu einer geordneten Adsorbatschicht, deren Einheitszelle von der des Grundgitters abweicht, beobachtet man im LEED-Bild das Auftreten von Überstrukturreflexen. Aus ihrer Lage läßt sich die Größe und Richtung der Elementarzelle der Überstruktur relativ zum Grundgitter konstruieren. Die Position der Atome im Grundgitter und im Adsorbatgitter

läßt sich nur durch eine Analyse der Reflexintensitäten in Abhängigkeit von der Energie der Primärelektronen feststellen /77, 78/.

Zur einfachen Kennzeichnung der Elementarzelle der Adsorbat-Struktur wird üblicherweise die Nomenklatur von Wood verwendet /90/. Schließen die Einheitsvektoren der Elementarzellen des Grundgitters und der Adsorbatstruktur verschiedene Winkel ein, so versagt diese einfache Beschreibung, weshalb dann die Transformationsmatrix angegeben werden muß, über die die beiden Gitterbasen verknüpft sind /77/.

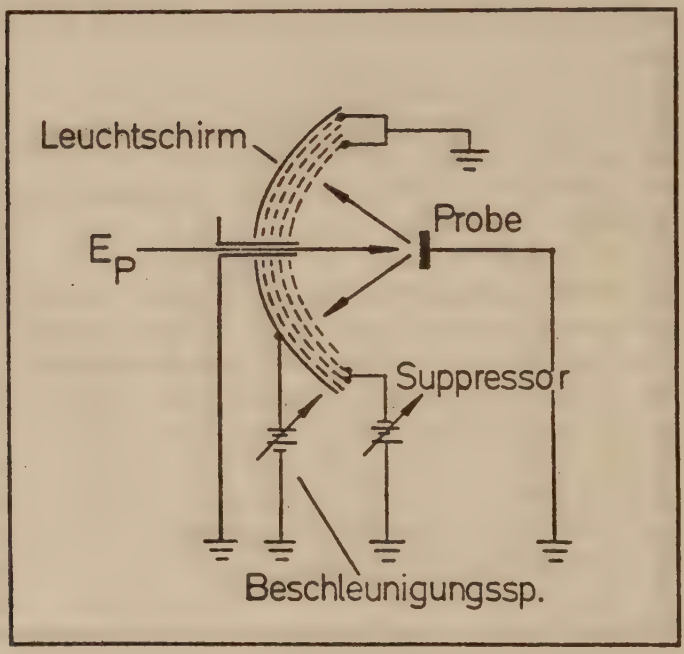


Abb. 1.1 Versuchsanordnung bei LEED.

In Abb. 1.1 ist die experimentelle Anordnung für die LEED-Untersuchungen schematisch dargestellt. Der Primärelektronenstrahl (Ep) trifft auf die geerdete Probe im Zentrum des halbkugelförmigen Energieanalysators. Da nur die elastisch gestreuten Elektronen analysiert werden sollen, werden die inelastisch gestreuten Elektronen mit einer retardierenden Spannung zwischen dem zweiten und dritten Gitter unterdrückt. Der elastisch gestreute Anteil wird nach dem vierten Gitter mit einer hohen positiven Spannung auf den Fluoreszenzschirm beschleunigt und dort als Beugungsbild sichtbar.

Elektronenstrahlen werden durch Magnetfelder abgelenkt. Die vorhandenen Magnetfelder bestanden aus einem konstanten Anteil, dem Erdmagnetfeld, und aus zeitlich variierenden Anteilen ungewisser Herkunft. Durch die Magnetfeldablenkung der Elektronen ist der konstante Einfallswinkel auf die Probe nicht mehr gewährleistet, der Voraussetzung für eine quantitative Auswertung der gemessenen LEED-Reflexintensitäten ist. Zur Kompensation der Magnetfelder waren um den oberen Teil der UHV-Kammer in den drei Raumrichtungen Helmholtz-Spulenpaare aufgespannt. Die Magnetfelder wurden in zwei Richtungen kompensiert: in einer horizontalen Richtung statisch über eine konstante Spannung und in der Vertikalen, in der die Schwankungen hauptsächlich auftraten, dynamisch durch Steuerung des Stromregelgerätes über eine selbstkompensierende Anordnung von einer Magnetsonde (Förster-Sonde) aus.

1.2.2 LEED-Theorien

Die Streuung langsamer Elektronen an Kristalloberflächen läßt sich insofern mit der Streuung von Röntgenstrahlen an Festkörpern vergleichen, als beide Strahlungen den gleichen Wellenlängenbereich besitzen. Die starke Wechselwirkung von Elektronen mit Materie hat aber zur Folge, daß die sogenannte kinematische Theorie, die

die Streuung von Photonen an Festkörpern ausreichend beschreibt, für niederenergetische Elektronen nur näherungsweise gültig ist.

Auf eine Kurzdarstellung der kinematischen Theorie, die zur Erklärung von vielen experimentellen Tatsachen bereits ausreichend ist, wird hier verzichtet, da sie in sehr guter Darstellung in einer Reihe von Publikationen zu finden ist /77, 91/.

Mit der einfachen kinematischen Theorie läßt sich die Entstehung eines Beugungsbildes vorhersagen, aber nicht die Intensitäten der LEED-Reflexe, insbesondere nicht in Abhängigkeit von der Energie der Primärelektronen. Der Grund hierfür ist, daß die Elektronen eine endliche Eindringtiefe in den Festkörper besitzen und dort sehr stark an den Atomen gestreut werden, so daß Mehrfachstreuprozesse dominieren. Dies wird in sogenannten dynamischen Theorien berücksichtigt, die auch die Änderung der Wellenlänge des Elektrons beim Übergang von Vakuum in den Festkörper und inelastische Prozesse miteinbeziehen /77, 78/.

Für viele Zwecke, z.B. bei der Analyse der Reflexprofile, kann man sich trotzdem in guter Näherung der kinematischen Theorie bedienen.

1.2.3 Einfluß des LEED-Instruments

Nimmt man eine perfekte, d.h. unendlich ausgedehnte, einheitlich aufgebaute Oberfläche an, so sollten die LEED-Reflexe dieser Oberfläche punktförmig sein und könnten mathematisch durch δ-Funktionen repräsentiert werden. Tatsächlich zeigen die Reflexe auch einer sehr gut präparierten Oberfläche immer eine gewisse Ausdehnung, deren Hauptursache in instrumentellen Eigentümlichkeiten des LEED-Apparates liegt.

Für die Abweichung vom Idealfall der Elektronenbeugung, wie ihn die Theorie vorsieht, sind eine Reihe von Ursachen verantwortlich, deren wichtigste die endliche Ausdehnung der Elektronenquelle (ca. 0.1-1 mm), die thermische Streuung der Energie der emittierten Elektronen über einen gewissen Bereich und die Abweichung des Elektronenstrahls von der Parallelität sind. Bei der Messung von Reflex-Profilen mit einem Video-System sind noch die instrumentellen Einflüsse der Kameraoptik und des Bildrasterverfahrens zu berücksichtigen /88, 89/, die die Reflexe zusätzlich verbreitern.

Die instrumentellen Bedingtheiten von LEED wurden von Houston und Park diskutiert /87/. Sie zeigten, daß der endlichen Ausdehnung der Reflexe eine Entfernung im realen Gitter entspricht, die sie Übertragungsweite (engl. transfer width) nannten. Diese stellt eine Art effektive Kohärenzweite dar. Phasenbeziehungen, die über die Übertragungsweite hinausgehen, treten im LEED-Bild nicht in Erscheinung.

Die Übertragungsweite L liegt zwischen 50 und 100 Å. Sie läßt sich abschätzen mit:

Gl. 1.3 $$L \approx \frac{\lambda}{2\,\beta\,(1+\frac{\Delta U}{U})}$$

ß ist die Winkelabweichung des Elektronenstrahls von der Parallelität, ΔU ist die Energieverteilung der emittierten Elektronen.

Während in vielen Arbeiten die Begriffe Kohärenzweite und Übertragungsweite synonym gebraucht wurden, kommt ihnen, wie Comsa darlegte, eine unterschiedliche Bedeutung zu /86/.

Die Kohärenzzone ist derjenige Bereich der Oberfläche, in dem alle Atome mit derselben Phase der auftreffenden Elektronenwelle erfaßt werden. Sie entspricht dem Radius der 1. Fresnel-Zone und

ist damit in der Größenordnung von 10^4Å. Das Beugungsbild bei LEED kommt durch Interferenz jedes Elektrons mit sich selbst zustande. Die Interferenz der Elektronen untereinander ist wegen der räumlichen und zeitlichen Inkohärenz der emittierten Elektronen durch oben genannte Ursachen von geringer Bedeutung.

Der Einfluß des Instruments läßt sich mathematisch beschreiben durch Einführung einer Instrumentenfunktion $T(\vec{S})$ und einer Funktion $I_0(\vec{S})$, die das Reflexprofil ohne den Verbreiterungseinfluß durch das Instrument wiedergibt, hierbei ist $\vec{S}$ gleich dem Streuvektor.

Die Instrumentenfunktion $T(\vec{S})$ ist gleich dem Reflexprofil, das man messen würde, wenn die Oberfläche ideal geordnet wäre und $I_0(\vec{S})$ durch eine δ-Funktion wiedergegeben würde.

Das gemessene Reflexprofil $I_M(\vec{S})$ setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, dem Beitrag des Instruments $T(\vec{S})$ und dem Beitrag der Struktur $I_0(\vec{S})$.

Gl. 1.4 $$I_M(\vec{S}) = T(\vec{S}) * I_0(\vec{S})$$

Das Symbol * bezeichnet die mathematische Operation der Faltung zweier Funktionen.

Gl. 1.5 $$g_1(x) * g_2(x) = \int g_1(x-y) \cdot g_2(y) \cdot dy$$

Über die Fourier-Transformation $F\{\ \}$ gelangt man zu den entsprechenden Beziehungen im realen Raum.

Gl. 1.6 $$F\{I_M(\vec{S}) = F\{I_0(\vec{S}) \cdot F\{T(\vec{S}) = \emptyset(\vec{v}) \cdot t(\vec{v})$$

$\vec{v}$ ist ein Vektor im realen Raum.

Als Fourier-Transformierte der Instrumentenfunktion $T(\vec{S})$ erhält man die Übertragungsfunktion $t(\vec{v})$ und aus dem tatsächlichen Reflexprofil $I_0(\vec{S})$ die sogenannte Autokorrelationsfunktion $\emptyset(\vec{v})$. Letztere läßt sich anschaulich verstehen als die Wahrscheinlichkeit, zu einem gegebenen Strukturelement dasselbe Strukturelement in einem bestimmten Abstand $\vec{v}$ wiederzufinden.

Man erkennt aus Gleichung 1.6, daß die Übertragungsfunktion die Autokorrelationsfunktion $\emptyset(\vec{v})$ moduliert. Damit sind keine Strukturbeziehungen mehr feststellbar über Entfernungen, bei denen $t(\vec{v})$ gleich Null ist.

Für $T(\vec{S})$ und damit auch für $t(\vec{v})$ werden häufig Gauss-Funktionen angenommen.

Wird für $I_0(\vec{S})$ ebenfalls eine Gauss-Funktion angenommen, so addieren sich die Halbwertsbreiten w_0 von $I_0(\vec{S})$ und w_T von $T(\vec{S})$ quadratisch zur Halbwertsbreite w_M von $I_M(\vec{S})$.

Gl. 1.7 $$w_M^2 = w_0^2 + w_T^2$$

Der Einfluß der Instrumentenfunktion auf die Messung von LEED-Reflexprofilen wurde sehr ausführlich in verschiedenen Arbeiten diskutiert /89,89/. Zur quantitativen Auswertung von Reflexprofilen ist es notwendig, die gemessenen Reflexprofile $I_M(\vec{S})$ mit der Instrumentenfunktion $T(\vec{S})$ zu entfalten, die sich bestimmen läßt, indem man Profile der Grundgitterreflexe einer annähernd "perfekt" geordneten Oberfläche mißt.

Bei Kenntnis des "wahren" Reflexprofils mit der Halbwertsbreite w_0 läßt sich daraus der Inseldurchmesser des geordneten Bereiches berechnen /92/.

Gl.1.8 $$N \cdot \vec{a} = \frac{0.888 \cdot \vec{a}}{(w_0 \cdot \sqrt{|\vec{a}|^2 - h^2\lambda^2})}$$

$\vec{a}$ ist ein Vektor des realen Gitters und N $\vec{a}$ ist der Inseldurchmesser in Richtung von $\vec{a}$. Diese Gleichung gilt für senkrechten Einfall, wobei h die Beugungsordnung des entsprechenden Reflexes und λ die Wellenlänge in Angström angibt. Die Halbwertsbreite wird in Radiuseinheiten angegeben. Die obige Gleichung gilt nur näherungsweise (auch kinematisch), da eine einzige Inselgröße und keine Verteilung von Inselgrößen angenommen wird.

1.2.4 Video-LEED-System

Zur quantitativen Messung von LEED-Reflex-Intensitäten stehen mehrere Verfahren zur Verfügung von der direkten Messung des Stroms der gestreuten Elektronen durch ein Faraday-Cup-System, über die quantitative Auswertung von Schirmbildfotografien und der photometrischen Messung der Reflexhelligkeit bis zu einem Video-LEED-System, das in den letzten Jahren entwickelt wurde und gegenüber anderen Verfahren eine Reihe von Vorteilen aufweist, auf die im weiteren Verlauf noch eingegangen werden wird.

Bei diesem Verfahren macht man sich die Tatsache zunutze, daß bei der Aufnahme des LEED-Schirmbildes mit einer Videokamera das Kamerasignal alle gewünschten Informationen über die Intensitätsverteilung der Reflexe enthält. Die Entwicklung von schnellen Rechnern und einer entsprechenden Interface-Technik ermöglichte es, aus dem elektronische Kamerasignal die gewünschten Informationen zu ziehen und auf diese Weise eine neue Möglichkeit quantitativer LEED-Intensitätsanalyse zu schaffen.

Das Video-LEED-System, das in dieser Arbeit die Grundlage der quantitativen LEED-Messungen darstellte, wurde von Lang et al. /79, 80/ in Erlangen entwickelt. Die umfangreiche Software, die die Durchführung verschiedener Meßprogramme ermöglichte, wurde von Dr. Behm geschrieben.

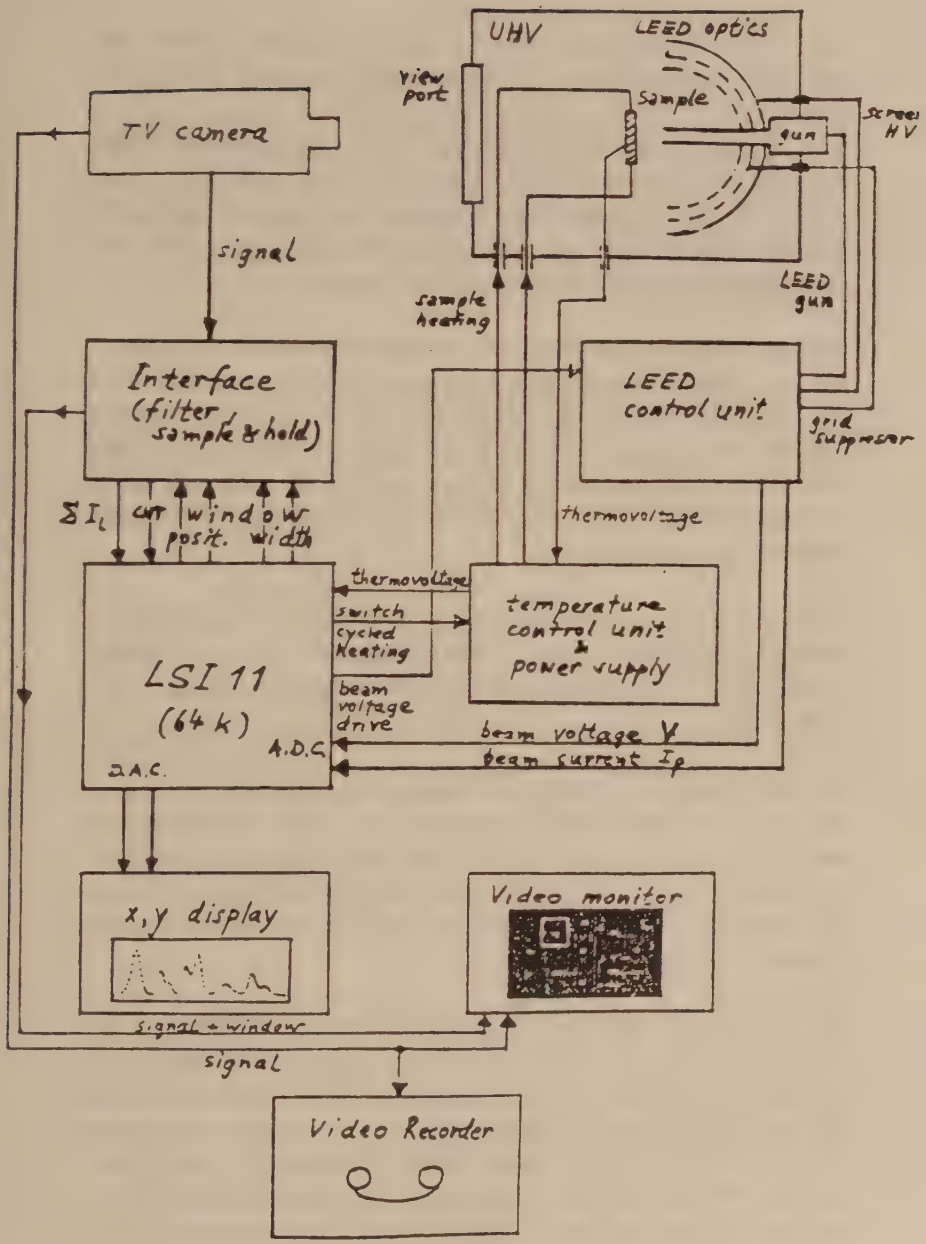


Abb. 1.2 Block-Diagramm des Video-LEED-Systems

Abb. 1.2 zeigt das Block-Diagramm des verwendeten Systems. Den Messungen mit dem Video-LEED-System liegt folgendes Prinzip zugrunde:
Eine Restlichtvideokamera wird vor dem Fenster der UHV-Kammer postiert und nimmt das LEED-Schirmbild auf. Das Kamerasignal wird einerseits einem Videomonitor zugeführt, auf dem das Schirmbild mit den LEED-Reflexen zu sehen ist, und andererseits über ein Interface dem Computer zur Datenanalyse gegeben.

Über das Setzen von elektronischen Fenstern können bestimmte Bereiche des Videobildes ausgewählt werden, in denen die Helligkeit der einzelnen Bildpunkte aufsummiert und als digitaler Meßwert abgespeichert werden kann. Auf diese Weise können die Intensitäten von LEED-Reflexen quantitativ gemessen werden. Die Reflexhelligkeit auf dem LEED-Schirm ist dabei der Zahl der zurückgestreuten Elektronen proportional.

Es können bis zu vier dieser Fenster, die auch auf dem Kontrollmonitor erscheinen, gesetzt werden. Position und Größe dieser Fenster können in beliebiger Weise variiert und dem Meßzweck angepaßt werden.

Die auf diese Weise erhaltenen Datenpunkte entsprechen einer Messung der integralen Reflexintensität. Für viele Anwendungen ist man nicht nur an der integralen Reflexintensität interessiert, sondern auch an der Intensitätsverteilung innerhalb eines Reflexes, die wertvolle Informationen über die Größe der kohärent streuenden Bereiche liefert.

Das Kamerasignal wird in der Weise verarbeitet, daß zunächst die in einer Bildzeile innerhalb des Fensterbereiches gemessenen Intensitätswerte zu einem Intensitätswert aufaddiert werden und dann die aus verschiedenen Zeilen erhaltenen Werte erneut aufsummiert werden zu einem Intensitätswert, der die Gesamtintensität innerhalb des Fensterbereiches repräsentiert. Man erhält nun ein Intensitätsprofil des Reflexes, indem man die nach Addition in den

einzelnen Bildzeilen gemessenen Werte nicht aufaddiert zum Gesamtwert, sondern als Datenpunkte abspeichert, aus denen sich dann die Intensitätsverteilung eines Reflexes zusammensetzen läßt. Um echte Profile zu erhalten, werden die Fensterabmessungen so gewählt, daß die Größe des Fensters in Zeilenrichtung klein gehalten wird und in der Richtung senkrecht dazu so weit vergrößert wird, daß ein genügend großer Bereich für die Profilmessung erfaßt wird.

Mit diesem Verfahren können Reflexprofile nur entlang einer Richtung, senkrecht zu den Zeilen, gemessen werden, aber durch Kippen der Kamera ist es möglich, die Richtung der Profilmessung in Bezug auf den Reflex in der gewünschten Weise zu verändern.

Es können wie bei den integralen Intensitätsfenstern bis zu vier dieser "Profilfenster" gesetzt werden. Die Zeitdauer, die zur Meßwerterfassung für ein Fenster benötigt wird, ist durch die Bildfrequenz des Video-Systems vorgegeben und beträgt 1/50 sec. Bei Verwendung mehrerer Fenster multipliziert sich dieser Wert entsprechend, außerdem kann über die Daten von mehreren aufeinanderfolgenden Messungen gemittelt werden, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

Ein Hauptanwendungsgebiet des Video-LEED-Systems besteht in der Aufnahme von energieabhängigen Intensitätskurven der Reflexe, wie sie zur dynamischen Strukturanalyse benötigt werden. Diese Methode wurde in der hier vorgelegten Arbeit nicht angewandt und soll daher nicht näher erläutert werden. Für die zeit- bzw. temperaturabhängige Messung von Reflexintensitäten und Reflexprofilen standen entsprechende Meßprogramme zur Verfügung, die in den gewünschten Zeit- bzw. Temperaturschritten die Meßwerterfassung steuerten und die entsprechenden Daten abspeicherten.

Die Temperaturregeleinheit für die Probenheizung kann dabei über das Setzen eines Steuerbits vom Rechner aus angesteuert werden. Die an der Probe gemessene Thermospannung wird von einem A/D-Wandler digitalisiert, so daß eine temperaturprogrammierte Intensitätsmessung der LEED-Reflexe ermöglicht wird.

Nach Beendigung einer Messung können die erhaltenen Meßkurven auf einem Oszillographenschirm sichtbar gemacht und auf einen Datenträger ("Floppy Disc") abgespeichert werden.

Die Vorteile des computergesteuerten Video-LEED-Systems sind offenkundig:

- durch die sehr kurzen Meßzeiten kann die Belastung der Adsorbatschicht durch beam damaging-Effekte des Elektronenstrahls auf ein Mindestmaß reduziert werden

- die gleichzeitige Messung von Reflex-Intensitäten und Profilen in Abhängigkeit von der Zeit oder der Temperatur ermöglicht es, Veränderungen in der Adsorbatschicht quantitativ zu erfassen und in Abhängigkeit von einer Veränderung der Versuchsparameter aufzuzeichnen.

Für die Weiterverarbeitung der gewonnenen Daten waren Computer-Programme vorhanden, die z.B. aus den Meßdaten der Profilmessungen die Halbwertsbreiten der Reflexe in Abhängigkeit von Zeit oder Temperaturen bestimmten.

Als Rechner für das Video-LEED-System stand ein PDP 11-V03L-Computer der Fa. Digital Equipment zur Verfügung, der mit entsprechenden peripheren Einheiten wie Drucker, Terminal usw. verbunden war.

Das Interface-System für die Signalverarbeitung der Kamera war in Erlangen /79, 80/ gefertigt worden. Das Kamerasignal wird über

ein sample-hold-System und ein 2 MHz-Filter schnellen A/D-Wandlern (Data-Translation) des Interface-Systems zugeführt, das mit der LSI-11-Zentraleinheit des Computers verbunden ist.

1.3 Änderung der Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit ist die Energie, die aufgebracht werden muß, um ein Metallelektron vom obersten besetzten Metallzustand, dem Ferminiveau E_F, in das Kontinuum des Vakuums anzuheben /82/. Diese Größe wird empfindlich durch die Ausbildung von Oberflächendipolen beeinflußt, die bei der Adsorption von Gasen auf Metalloberflächen häufig auftreten. Aus Größe und Richtung der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\varphi$ kann auf das Dipolmoment des Adsorbatkomplexes geschlossen werden /77/, und, wenn der Bindungsabstand bekannt ist, auch der Elektronenübertrag abgeschätzt werden. Insbesondere bei höheren Bedeckungen verändern oft Wechselwirkungen der Adteilchen miteinander das Dipolmoment des Adsorbatkomplexes /83/. Zusätzlich kann auch ein Wechsel des Adsorptionsplatzes Einfluß nehmen. Bei adsorbierten Molekülen ist außerdem noch das interne Dipolmoment zu berücksichtigen.

Häufig kann man $\Delta\varphi$ als Monitor für die Adsorbatbedeckung einsetzen. Der absolute Bedeckungsgrad läßt sich aber erst durch eine Korrelation von $\Delta\varphi$ mit anderen Verfahren (TDS, AES, XPS, NMA, usw.) bestimmen.

Über verschiedene Verfahren der Messung der Austrittsarbeit wurde bereits umfassend berichtet /77/. Für die vorliegende Arbeit wurde ausschließlich die Schwing-Kondensatormethode nach Kelvin angewandt /81/, wobei eine selbstkompensierende Schaltung benützt wurde /84/.

Die Probe P und die inerte Referenzelektrode bilden einen Kondensator mit der Kapazität C. Sie variiert mit dem sich periodisch ändernden Abstand der Elektroden, wenn die Referenzelektrode mit Hilfe eines Elektromagneten zum Schwingen gebracht wird (ca. 100 Hz). Durch die Differenz der Austrittsarbeiten von Referenz und Probe entsteht das Kontaktpotential V_{PR}. Die Ladung Q auf dem Kondensator ist gegeben durch

Gl. 1.9 $\quad Q = C \cdot V_{PR}$.

Die periodische Änderung von C bewirkt einen Verschiebestrom i.

Gl. 1.10 $\quad i = \frac{dQ}{dt} = V_{PR} \cdot \frac{dC}{dt}$

Der Verschiebestrom i kann unterdrückt werden, wenn man mit einer entgegengesetzten Spannung V_{PR} kompensiert. Ändert sich durch die Adsorption von Gasen die Austrittsarbeit auf der Probe, kann durch ein Nachführen der Kompensationsspannung der Verschiebestrom auf Null gehalten werden. Die dazu nötige Spannungsänderung ist gleich der durch die Adsorption herbeigeführten Änderung der Austrittsarbeit

Einzelheiten der selbst kompensierenden Meßanordnung, die einen Lock-In-Verstärker benützt, sind bereits vielfach beschrieben worden /77, 84, 85/ und werden hier nicht mehr aufgeführt.

Führt man mit Hilfe der $\Delta\varphi$ -Methode kinetische Messungen durch, so ist es von entscheidender Bedeutung, daß die Referenzelektrode möglichst wenig den auf die Probenoberfläche auftreffenden Gasstrom beeinflußt. Für die vorliegende Arbeit wurde deshalb die Gegenelektrode aus einer Schleife von oxydiertem Tantaldraht gefertigt, die einen Bereich von ca. 25 mm^2 auf der Kristalloberfläche analysiert. Die Austrittsarbeit konnte mit dieser Anordnung auf ca. 1 mV genau gemessen werden.

1.4 UHV-System und verwendete Gase

Die Untersuchungen wurden in einem Ultrahochvakuumsystem der Firma Varian (Typ 981/2002) durchgeführt, dessen Aufbau in Abb. 1.3 dargestellt ist.

Der Experimentierteil der Kammer wies folgende Meßeinrichtungen auf

- eine Vier-Gitter-LEED-Optik mit beweglichem Faraday-Becher, in deren Zentren die LEED-Elektronenkanone liegt; seitlich an der Kammer ist eine Auger-Elektronenkanone so angebracht, daß die Elektronen streifend mit 15° Einfallswinkel auf die Probenoberfläche treffen

- ein Schwingkondensator für $\Delta\varphi$-Messungen

- ein Niederdruck- und ein Hochdruckionisationsmanometer

- ein Quadrupolmassenspektrometer (Balzers QMG 111B) für TDS und Restgasanalyse

- eine Argonionenkanone zur Probenreinigung.

Der untere UHV-Teil, der fünf Titangetterpumpen mit zusammen 200 l Saugleistung und eine Titansublimationspumpe enthält, kann über ein Plattenventil vom Experimentierteil der UHV-Kammer abgetrennt werden. Der Basisdruck des UHV-Systems lag bei 1×10^{-10} Torr.

Für die Messungen der Oszillationen im 10^{-4} und 10^{-5} Torr-Bereich wurde das UHV-System nur von einer Öldiffusionspumpe von ca. 100 l sec^{-1} Saugleistung gepumpt, der eine Rotationspumpe vorgeschaltet worden war. Die mit einem Ventil abtrennbare Öldiffusionspumpe war über eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle mit der UHV-Kammer verbunden.

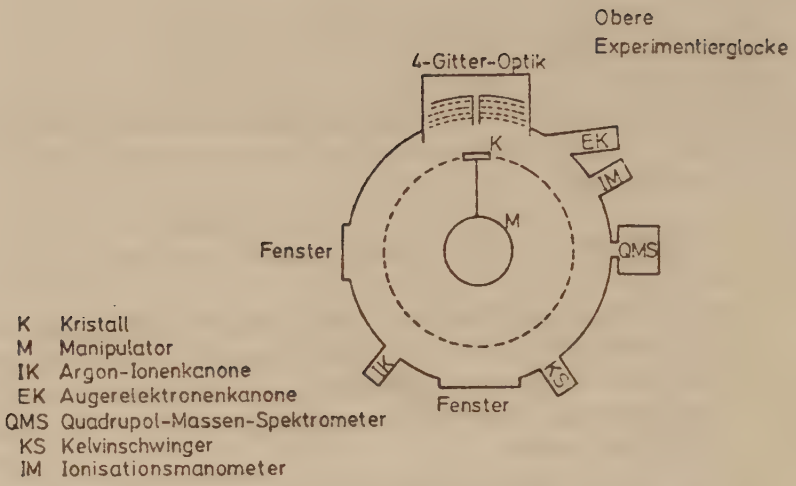


Abb. 1.3 a UHV-System, obere Glocke

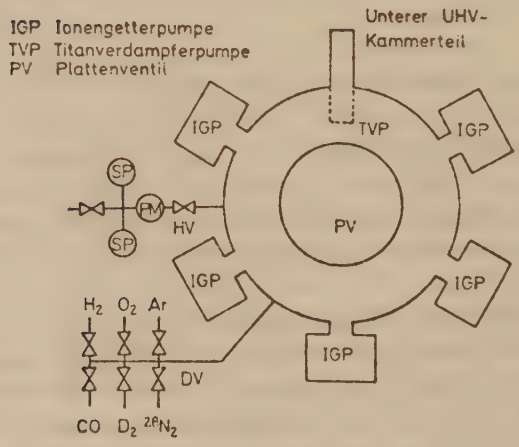


Abb. 1.3 b UHV-System, unterer Kammerteil

Die Gase Sauerstoff und Kohlenmonoxid wurden Stahlbomben entnommen und über Leak-Ventile in die UHV-Kammer eingelassen. Die Reinheit der Gase hatte sich als extrem wichtig für das Einstellen von Oszillationen erwiesen. Verwendet wurden Gase der Fa. Linde mit einer Reinheit von 99.999 % für O_2 und von 99.997 % für CO. CO wurde zur Nachreinigung über eine sogenannte "Oxisorb-Patrone" der Fa. Linde geleitet, die auch kleinste Spuren von Wasserdampf entfernt. Als besonders störend für die Erzeugung von Oszillationen erwiesen sich Kohlenwasserstoffe im UHV-System, speziell bei Gesamtdrucken im 10^{-5} Torr-Bereich.

Das Gaseinlaßsystem, in dem der Gasfluß über Leak-Ventile eingestellt wurde, führte bei Messungen, deren Zeitdauer im Bereich von Stunden lag, zu erheblichen experimentellen Problemen, da die zu Beginn eingestellten Partialdrucke zu driften begannen und sich im Verlauf von 2 h bis zu 30 % vom ursprünglich eingestellten Wert entfernten.

Die Druckmessung im 10^{-4} und 10^{-5} Torr-Bereich erfolgte über ein Hochdruck-Ionisationsmanometer. Da keine Möglichkeit zur Messung der Partialdrucke über ein differentiell gepumptes Massenspektrometer gegeben war, wurden diese aus dem Gesamtdruck und der Druckdifferenz nach Abdrehen eines Gases bestimmt.

Um LEED-Messungen im 10^{-4} Torr-Bereich durchführen zu können, waren Änderungen am Meßsystem nötig. So wurde das Wolframfilament der LEED-Kanone durch ein aus 0.2 mm starkem Iridiumdraht gefertigtes, thoriertes Filament ersetzt, dessen Lebensdauer bei $p_{O_2} \sim 10^{-4}$ Torr fast 100 h Meßzeit betrug.

Bei allen Messungen der Oszillationen wurde im Fließsystem gearbeitet, d.h. durch den Betrieb der Öldiffusionspumpe wurde ein kontinuierlicher Gasstrom aufrechterhalten.

1.5 Probenpräparation und Probenhalterung

Für die Messungen standen zwei unterschiedlich genau orientierte Pt(100)-Einkristalle zur Verfügung, die aus zwei verschiedenen Einkristallstäben präpariert worden waren.

Der in allen Messungen, außer den in 4.3 beschriebenen, verwendete Pt(100)-Einkristall war von trapezförmiger Gestalt mit ca. 1 mm Dicke und Abmessungen von ca. 4 x 6 mm. Die Oberfläche, die mittels Laue-Aufnahmen auf 1/2° genau orientiert worden war, wurde durch Polieren mit Diamantschleifpaste bis 0,5 µ Korngröße geglättet. Für die Messungen in 4.3 fand ein zweiter Pt(100)-Kristall, der bezüglich der /11/-Richtung eine Fehlorientierung von etwa 4° aufwies, Verwendung.

Die Reinigung erfolgte nach Standardmethoden über Sauerstoff-Behandlungen, Sputtern mit Argonionen und Tempern bei hohen Temperaturen bis 1300 K. Die Kontrolle der Oberflächenreinheit wurde mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) vorgenommen. Kohlenstoff und Calcium konnten auf diese Weise sehr effektiv entfernt werden. Nach einer Anzahl Reinigungszyklen waren die Kristalle nicht mehr oxydierbar, d.h. auch nach drastischen Sauerstoffbehandlungen wurde nicht mehr die Bildung eines bis 1200 K stabilen Oxids beobachtet. Dieser Umstand kann der Entfernung des über AES kaum nachweisbaren Siliziums zugeschrieben werden, dessen Vorhandensein für die Oxidbildung auf Platinoberflächen verantwortlich gemacht wird /32/.

Das LEED-Bild zeigte bei beiden Proben das für die rekonstruierte Oberfläche charakteristische Beugungsmuster in sehr guter Qualität. Das Beugungsbild des fehlorientierten Pt(100)-Kristalls wies sowohl aufgespaltene wie auch nichtaufgespaltene Grundgitterreflexe auf, was charakteristisch für eine facettierte Oberflächenstruktur ist. Beim Aufheizen der Pt(100)-Kristalle auf Temperaturen oberhalb 1100 K wandelte sich die hex-Struktur in die sogenannte hex R0.7°-

Struktur um. Von vier möglichen Domänenorientierungen war dann bei beiden Kristallen nur jeweils eine bevorzugte Orientierung im Beugungsbild zu sehen.

Die Kristallhalterung bestand aus zwei Goldstehern, zwischen denen die Kristalle durch 0.2 mm starke Tantaldrähte, an die sie mit ihrer Ober- und Unterkante festgepunktet worden waren, gehalten wurden.

Die Kristallheizung geschah durch direkten Stromdurchgang über die beiden Tantaldrähte. Zur Temperaturmessung war an der Rückseite der Kristalle ein NiCr-Ni-Thermoelement angepunktet, dessen Thermospannung über ein Digitalvoltmeter abgelesen werden konnte. Zur Kühlung der Probe waren die Kupferblöcke, in denen die Goldsteher gehaltert wurden, über Kupferlitzen mit einem Reservoir an flüssigem Stickstoff verbunden. Mit dieser Anordnung konnte die Probentemperatur bis etwa 130 K abgesenkt werden.

Die Kristallhalterung war an einem L-förmigen Manipulator befestigt, der drei Translationsfreiheitsgrade besaß ($\pm$ 0.01 mm) und um 360° drehbar war ($\pm$ 0.1°). Zusätzlich war über einen sogenannten Flip-Mechanismus ein Schrägstellen des Kristalls möglich.

Vor Durchführung einer Messung wurde die Qualität der Probenoberfläche überprüft, indem das $\Delta\varphi$ -Verhalten beim Durchfahren der O_2- oder CO-Hysterese gemessen wurde, deren Erscheinungsbild empfindlich auf Verunreinigungen der Oberfläche reagierte.

2. Die Adsorption von O_2 auf Pt(100)

2.1 Einleitung

Die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Metallen der Platin-Metallgruppe ist sehr komplexer Natur und bisher auch nicht annähernd vollständig verstanden. Sie war und ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, deren Interesse - außer dem rein wissenschaftlichen - vor allem in der einzigartigen katalytischen Aktivität dieser Metalle liegt. Die Sauerstoffadsorption auf Platin-Oberflächen ist ein Teilschritt in einer Reihe wichtiger technischer Katalyseverfahren, von denen vor allem die katalytische Oxydation von CO zu CO_2 große Bedeutung erlangt hat.

Als Beispiel zum Veranschaulichen der grundsätzlichen Effekte der O_2-Wechselwirkung mit Platin-Oberflächen soll das gut untersuchte System Pt(111)/O_2 herangezogen werden /30/. Hierfür wurden drei Adsorptionszustände gefunden: ein molekularer Zustand, der bei ca. 170 K desorbiert, atomarer chemisorbierter Sauerstoff, der zwischen 500 K und 1000 K desorbiert und sogenannter "subsurface"-Sauerstoff, der oberhalb 1250 K desorbiert.

Bei Probentemperaturen um 100 K konnte mit EELS eindeutig molekular adsorbierter Sauerstoff nachgewiesen werden, der mit seiner Molekülachse parallel zur Oberfläche liegt und mit 9 Kcal/mol Adsorptionswärme gebunden ist. Die Aktivierungsenergie für den Übergang zum atomar adsorbierten Sauerstoff aus diesem Zustand heraus liegt bei 8 Kcal/mol und ist damit bezogen auf den Anfangszustand Pt(100) + $O_{2,\,Gas}$ leicht negativ (- 1 Kcal/mol). In Übereinstimmung damit wurde eine exponentielle Abnahme des Anfangshaftkoeffizienten für dissoziative Adsorption mit steigender Probentemperatur T_S gefunden von s_o = 0.06 bei T_s = 300 K auf s_o = 0.025 bei T_s = 600 K.

Bei Oberflächentemperaturen, die größer sind als 170 K, überwiegt die dissoziative Chemisorption von Sauerstoff. Die Adsorptionswärme

liegt zwischen 40 Kcal/mol bis 50 Kcal/mol; die Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindung beträgt damit etwa 85 Kcal/mol. Für die Haftwahrscheinlichkeit der dissoziativen Chemisorption wurde eine sehr starke Abhängigkeit von der Oberflächendefektkonzentration gefunden /75, 99/. Mit zunehmender Sauerstoffbedeckung verringert sich auf Grund der repulsiven Wechselwirkung chemisorbierter Sauerstoffatome die Adsorptionsenergie E_{ad} und im Lenard-Jones-Potentialdiagramm liegt der Schnittpunkt der Potentialkurven des molekular gebundenen und des atomar gebundenen Sauerstoffs nun über der Null-Linie. Die Aktivierungsenergie für dissoziative Chemisorption wird nun positiv und bei konstanter Temperatur mißt man einen mit dem Bedeckungsgrad steil abfallenden Haftkoeffizienten.
Die dritte Form des in der Nähe der Oberfläche gebundenen Sauerstoffs ist das sogenannte "subsurface"-Oxid. Diese Spezies entsteht, wenn chemisorbierter Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb 700 K oder sehr hoher O_2-Partialdrücke in den Festkörper diffundiert. Seine Reaktivität gegenüber CO und H_2 ist deutlich geringer als bei chemisorbiertem Sauerstoff; es wurde aber eine starke Beeinflussung der Selektivität und Kinetik von katalytischen Reaktionen durch diese Spezies gefunden /32/.

Die Bildung von bis 1200 K stabilem Oxid bei der Wechselwirkung von Sauerstoff mit Platin-Oberflächen konnte auf das Vorhandensein von Silizium-Verunreinigungen zurückgeführt werden, bzw. durch das gezielte Dotieren von Platin-Oberflächen mit Silizium reproduziert werden /32/. Eine eindeutig definierte kristalline Platin-Sauerstoff-Verbindung, das PtO_2, kann als Hochdruckverbindung unter drastischen Bedingungen (40 K bar O_2, 1000° C) erhalten werden, dessen ß-Modifikation im $CaCl_2$-Gittertypus kristallisiert mit einer mittleren Pt-O-Bindungslänge von 1.99 Å /33/. Unter Atmosphärendruck können oberhalb von 600°C keine festen Platin-Oxide existieren, wurde von Chaston /34/ in einem Review-Artikel über die Oxide der Platin-Metalle festgestellt. In demselben Arti-

kel wurde auch über die Bildung von flüchtigem Platindioxid PtO_2 berichtet, das zu einem nachweisbaren Massentransport führt, wenn Pt-Drähte im Sauerstoffstrom auf 900°C gehalten werden.

Die reine Pt(100)-Oberfläche tritt in zwei Modifikationen auf - in einer metastabilen 1 x 1 - Periodizität und in einer stabilen quasi-hexagonalen Anordnung der obersten Platinatomlage, die nach ihrem LEED-Bild 5 x 20-Struktur genannt wurde. Zutreffender scheint die von Heilmann et al. /35/ eingeführte Bezeichnung als hex-Phase, die auch hier verwendet werden soll. Diese Struktur ist stabil bis 1100 K und wandelt sich dann in eine ebenfalls hexagonale Anordnung der obersten Pt-Atomlage um, deren Elementarzelle gegenüber dem Grundgittervektor rotiert ist um 0.7°. Die Beziehung dieser Struktur lautet dementsprechend hex R0.7°.

Der Übergang von der 1 x 1-Struktur in die hex-Struktur ist aktiviert und findet oberhalb 400 K statt. Dieser Phasenübergang wurde mit Rutherford-Backscattering (RBS) und LEED-Messungen untersucht /35, 37/. Als Aktivierungsenergie wurden Werte zwischen 20 und 25 Kcal/mol gefunden. LEED-Strukturanalysen, die von der rekonstruierten Pt(100)-Oberfläche durchgeführt wurden /36,102/ bestätigten die aus der Analyse des Beugungsbildes angenommene quasi-hexagonale Anordnung der Pt-Atome; die Schicht der hexagonal angeordneten Pt-Atome wird dabei auf Grund der unterschiedlichen Periodizität der darunterliegenden Schicht von Pt-Atomen vermutlich nicht eben, sondern gewellt sein.

Die Rekonstruktion der Pt(100)-Oberfläche wird aufgehoben durch die Adsorption von CO, O_2, NO und einiger anderer Adsorbate. Dieser Phasenübergang weist eine sehr kleine Aktivierungsenergie auf und findet mit CO bereits bei Temperaturen um 150 K statt /45/. Der Einfluß des Phasenüberganges der Pt(100)-Oberfläche hex ⟷ 1 x 1 auf das Adsorptionsverhalten von CO wurde sehr detailliert untersucht und mechanistisch diskutiert /13, 14/.

Die beiden Pt(100)-Oberflächen, die hex und die metastabile 1 x 1, unterscheiden sich signifikant in ihrem Adsorptionsverhalten gegenüber Sauerstoff. Die Adsorption von Sauerstoff auf der

Pt(100)-hex wurde von Kneringer und Netzer /41/, Barteau, Ko und Madix (BMK) /38/ sowie in der Arbeitsgruppe von P. Norton /39, 40/ untersucht. Übereinstimmend wurde für die dissoziative Sauerstoffadsorption im Temperaturbereich von 300 K bis 500 K ein sehr kleiner Anfangshaftkoeffizient zwischen $s_o = 10^{-3}$ und $s_o = 10^{-4}$ gefunden. Eine metastabile 1 x 1-Oberfläche kann durch Adsorption von NO /42/ oder Sauerstoff /39/ und Reduktion mit Wasserstoff präpariert werden. Der Anfangshaftkoeffizient für die dissoziative Adsorption von Sauerstoff liegt bei $s_o = 0.1$ /39, 49, 42/, d.h. die beiden Pt(100)-Oberflächen unterscheiden sich um zwei bis drei Größenordnungen im Anfangshaftkoeffizienten für die Sauerstoffadsorption.

Das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff auf der Pt(100)-hex wurde von BMK /38/ mit LEED und thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) untersucht. Im TD-Spektrum des chemisorbierten atomaren Sauerstoffs wurden zwei Zustände β_1 und β_2 gefunden. Die Desorptionskinetik des bei hohem Sauerstoffbedeckungsgraden auftretenden β_1-Zustandes, der im TD-Spektrum als scharfer Peak mit einer Halbwertsbreite von $\sim$ 10 K in Erscheinung tritt, ist 2.Ordnung und wurde von BMK an eine sogenannte autokatalytische Kinetik angepaßt, in der die Aktivierungsenergie für die Desorption mit abnehmendem Bedeckungsgrad linear absinkt von 53 Kcal/mol auf 46 Kcal/mol. Die Aktivierungsenergie für die Desorption aus dem β_2-Zustand wurde von BMK zu 38.6 Kcal/mol ermittelt. Von Norton et al. /39/ wurden als Aktivierungsenergie für die Desorption des β_2-Zustandes ähnliche Werte ermittelt; aus isothermen Desorptionsexperimenten aus dem β_2-Zustand heraus fanden sie eine Kinetik 2. Ordnung. Von Norton et al. wurden in den Desorptionsexperimenten noch ein dritter, sehr festgebundener Sauerstoff-Zustand β_3 entdeckt, der bei Temperaturen von 850 bis 900 K desorbiert und sich im TD-Spektrum nur als schwach ausgeprägter Anstieg des 'Untergrundes' zeigt. Dieser Zustand wurde von Norton et al. dem an Defekten bzw. Stufen haftendem Sauerstoff zugeschrieben.

Für den β_1- und β_2-Zustand wurde ein Besetzungsverhältnis von 1 : 1 aus TD-Spektren ermittelt /39/. Die dazugehörigen Bedekkungsgrade wurden jeweils mit $\theta_O \sim 0.2$ angegeben, wobei der Anteil des β_3-Sauerstoffs auf $\theta_O \sim 0.1\text{-}0.15$ geschätzt wird /39/.

Von BMK wurden zwei geordnete Sauerstoffüberstrukturen mit LEED beobachtet, eine 3 x 12-Struktur und eine "komplexe" Struktur, deren charakteristisches Merkmal sichelförmig um die 1/3-Position herum angeordnete Satellitenreflexe darstellen. Das Auftreten dieser Strukturen ist mit der Bildung des β_1-Zustandes im TD-Spektrum verbunden. Ist nur der β_2-Zustand vorhanden, so zeigt sich im LEED-Bild eine 1 x 1-Struktur.

Die Sauerstoffadsorbatphasen wurden von Norton et al. mit Rutherford-Backscattering (RBS) und Nuclear Microanalysis (NMA) untersucht. Für die komplexe Sauerstoffstruktur, die bei Sättigung der Oberfläche mit Sauerstoff auftritt, wurde mit NMA der absolute Bedeckungsgrad zu 8.1×10^{14} O-Atome/cm^2 ermittelt, das sind 0.63 ± 0.03 Monolagen bezogen auf die Zahl der Pt-Atome in einer 1 x 1-Oberfläche. NMA-Messungen der 3 x 1-Struktur ergaben einen Sauerstoffbedeckungsgrad von $\theta_O = 0.44 \pm 0.05$.

RBS-Messungen zeigten, daß in allen Sauerstoff-Adsorbatphasen die Metallatome der Oberfläche rekonstruiert vorliegen. Messungen der Ausbeute an rückgestreuten He^{4+}-Ionen ergaben für diese Phasen Werte, die zwischen denen der hex-Phase und denen der 1 x 1-Struktur der reinen Oberfläche liegen. Auch die Sauerstoffphase, die im LEED-Bild als 1 x 1-Struktur in Erscheinung tritt, ist rekonstruiert und demnach keine echte 1 x 1-Struktur, sondern eine ungeordnete Struktur.

2.2 Gleichgewichtsmessungen

2.2.1 Ergebnisse

2.2.1.1 LEED und $\Delta\varphi$ bei der thermischen Desorption

Eine mit O_{ad} gesättigte Pt(100)-Oberfläche wurde mit 5 K/sec aufgeheizt und während des Desorptionsvorganges die LEED-Reflexintensitäten und die Änderung der Austrittsarbeit gemessen. Beide Messungen konnten nicht simultan durchgeführt werden, sondern wurden unter identischen Bedingungen einmal vor der Kelvin-Sonde und einmal vor dem LEED-Schirm wiederholt.

Die mit O_{ad} gesättigte Pt(100)-Oberfläche zeigt im LEED-Bild das Beugungsbild der komplexen Sauerstoffstruktur, das in Abb. 2.15 wiedergegeben ist. Für die Intensitätsmessung der komplexen Sauerstoffstruktur wurde ein Meßfenster des Video-Systems über den aufgespaltenen 2/3-Reflex dieser Struktur gesetzt, wie es für die entsprechenden Messungen in 3.3 in Abb. 3.5 dargestellt ist. Die Intensität der hex-Phase wurde durch ein zweites Meßfenster, das über den aufgespaltenen 0,3/5-Reflex gelegt wurde, verfolgt. Die Energie des LEED-Elektronenstrahles betrug bei dieser Messung wie auch bei allen anderen am System $Pt(100)/O_2$ durchgeführten Messungen 48eV.

Die bei der Messung erhaltenen LEED- und $\Delta\varphi$ -Kurven sind in Abb. 2.1 dargestellt.
Zu Beginn der Desorption liegen zwei Sauerstoffzustände β_1 und β_2 mit entgegengesetztem Dipolmoment /39/ auf der Oberfläche vor. Bei der oberhalb 620 K einsetzenden Desorption wird zunächst der β_1-Zustand desorbiert, der ein negatives Dipolmoment aufweist, und zu dem anfänglich zu beobachtenden Anstieg der Austrittsarbeit führt. In den entsprechenden TD-Spektren tritt in diesem Abschnitt der sehr schmale und hohe Desorptionspeak von β_1-Sauerstoff auf.

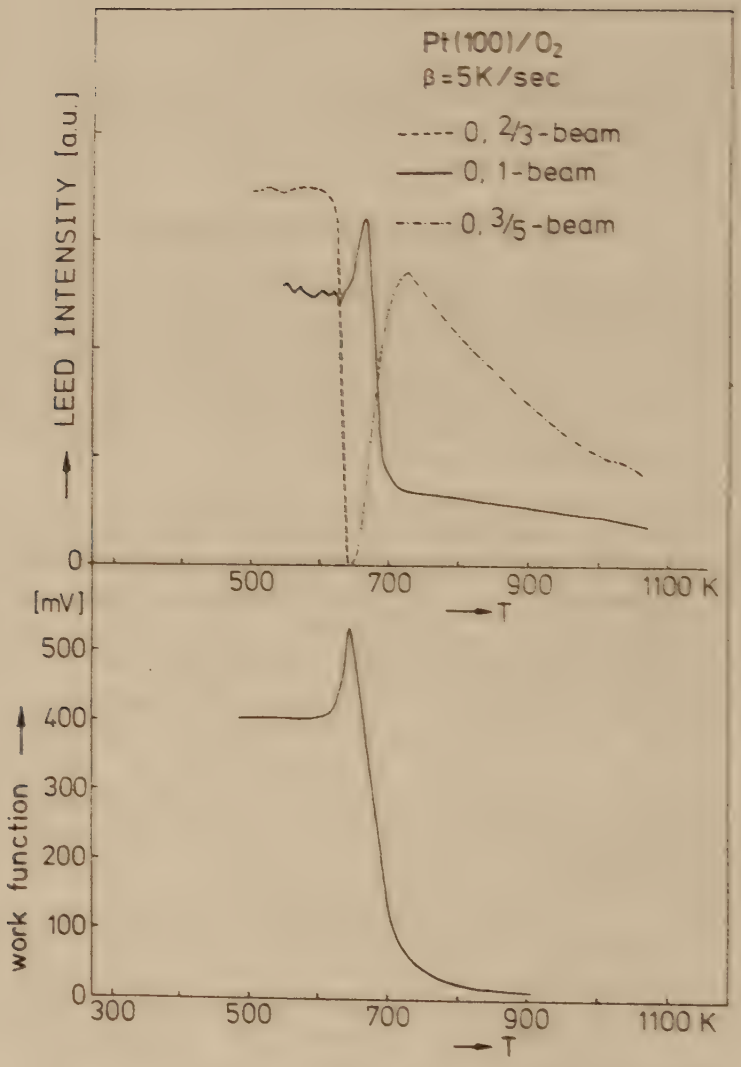


Abb. 2.1 $\Delta\varphi$ und LEED-Intensitäten während der thermischen Desorption einer mit Sauerstoff gesättigten Pt(100)-Oberfläche.

Oberhalb des $\Delta\varphi$-Maximums desorbiert der β_2-Sauerstoff. Das $\Delta\varphi$-Signal ist in diesem Teil der Desorption proportional dem Bedeckungsgrad θ_o /39/.
Die zur Austrittsarbeit korrelierten LEED-Daten zeigen, daß die Desorption des β_1-Zustandes verbunden ist mit dem Intensitätsabbau der komplexen Sauerstoffstruktur. Das Maximum der Austrittsarbeit fällt dabei zusammen mit dem Verschwinden der komplexen Sauerstoffstruktur.

Im Beugungsbild sind an der Stelle des $\Delta\varphi$-Maximums, an der nur noch der β_2-Sauerstoff auf der Oberfläche vorliegt, nur die Grundgitterreflexe zu sehen. Mit der Desorption des β_2-Zustandes wandelt sich dann die Oberfläche in die hex-Struktur um, wobei der Beginn dieser Umwandlung wiederum mit dem Maximum der Austrittsarbeit zusammenfällt. Die Bildung der hex-Phase kann an Hand der Intensitätsentwicklung des 0,3/5-Reflexes in Abb. 2.1 verfolgt werden. Der Intensitätsabfall dieses Reflexes oberhalb 750 K ist auf den Einfluß des Debye-Waller-Faktors zurückzuführen, der die Abnahme der Reflexintensität infolge der thermischen Schwingungen der Atome beschreibt.

Die Änderungen der Oberflächenstruktur, die im Verlaufe der Desorption eintreten, zeigen sich auch im Intensitätsverhalten der Grundgitterreflexe. Intensitätsveränderungen der Grundgitterreflexe hängen von der Energie des Primärstrahles ab und zeigen in vielen Fällen kein eindeutig interpretierbares Verhalten. Näherungsweise kann man jedoch sagen, daß die Intensität der Grundgitterreflexe hoch ist, wenn sich die Oberfläche in einem gut geordneten Zustand befindet und wenn die Oberflächenatome eine 1 x 1-Periodizität aufweisen.
Man erkennt in Abb. 2.1, daß sich die Intensität des 0,1-Reflexes mit der Ausbildung der rekonstruierten Phase stark zurückbildet. Es liegt deshalb nahe, die Intensität des 0,1-Reflexes bei dieser Energie als Maß für den Rekonstruktionsgrad der Oberfläche zu bezeichnen.

Im Verlaufe der Desorption bildet sich die Oberfläche um von einer rekonstruierten Struktur, die der komplexen Sauerstoffstruktur, in eine zweite rekonstruierte Struktur, die der hex-Phase-Struktur. Verfolgt man diesen Prozeß an Hand der Intensitätsentwicklung des 0,1-Reflexes, so beobachtet man das Auftreten eines relativen Maximums, das offenbar die Entstehung einer Zwischenstruktur signalisiert, in der sich die Oberflächenatome des Metallgitters am wenigsten weit von ihren 1 x 1-Volumenpositionen entfernt haben.
Das Intensitätsmaximum des 0,1-Reflexes fällt zusammen mit dem relativen Maximum der Austrittsarbeit. Damit korrespondiert diese Zwischenphase offenbar mit dem Zustand der Oberfläche, in dem nur noch der vollbesetzte β_2-Zustand auf der Oberfläche vorliegt.

Die in den TD-Spektrum /39/ sichtbaren zwei Sauerstoffzustände β_1 und β_2 lassen sich auch im Verhalten der Austrittsarbeit und der Reflexintensitäten bei der thermischen Desorption unterscheiden.
Der β_1-Sauerstoff, dessen Desorption an einem Anstieg der Austrittsarbeit kenntlich ist, ist der komplexen Sauerstoffstruktur zugehörig. Der β_2-Sauerstoff tritt nicht mit einer Überstruktur in Erscheinung; mit der Desorption dieses Zustandes ist die Phasenumwandlung des Substratgitters von einer 1 x 1-Konfiguration in die hex-Phase der rekonstruierten Oberfläche verbunden.
Der kritische Bedeckungsgrad, bei dessen Unterschreiten die Oberfläche in die hex-Phase relaxiert, ist gleich dem Bedeckungsgrad θ_0 im Maximum der Austrittsarbeit und ergibt sich aus Messungen von Norton et al. zu $\theta_{0,crit} \approx 0.4$ /39/.

2.2.1 LEED und $\Delta\varphi$ bei der Pt(100)/O_2-Hysterese

Messungen des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes von Pt(100)/CO hatten gezeigt, daß beim langsamen Aufheizen und Wiederabkühlen einer Pt(100)-Oberfläche in einem stationären CO-Druck

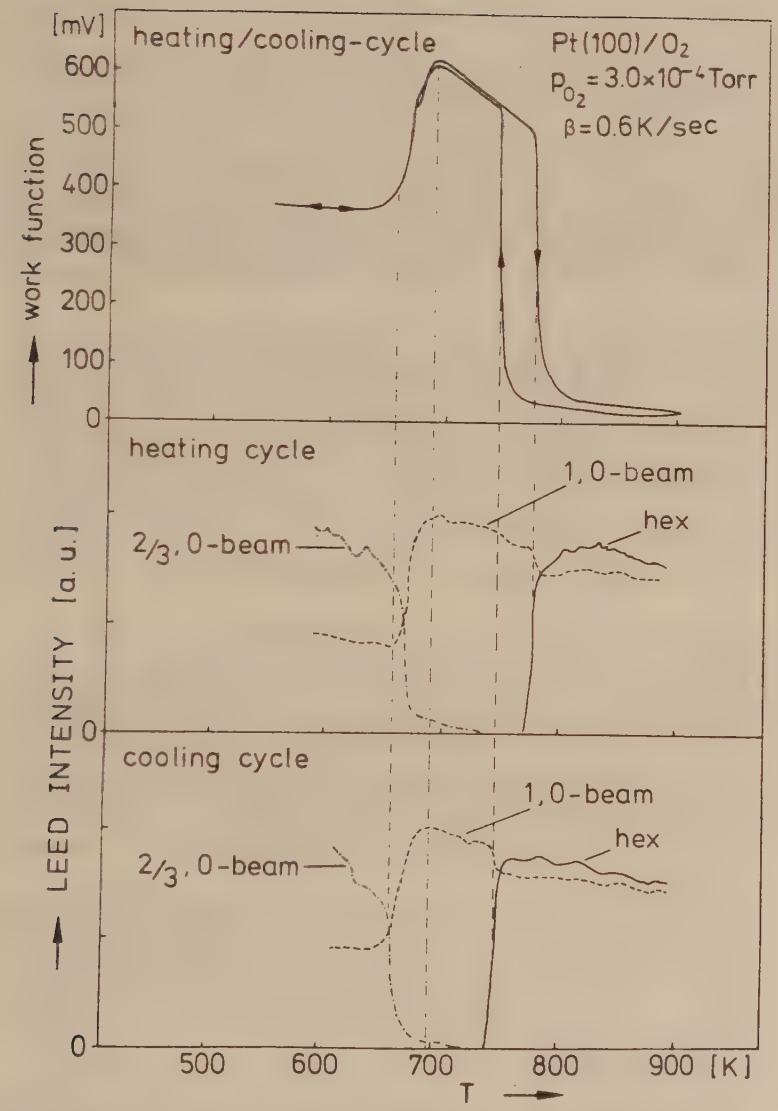


Abb. 2.2 $\Delta\varphi$ und LEED-Insitäten während eines Aufheiz-Abkühl-Zyklus von Pt(100) in einem stationären Sauerstoffdruck von $3 \cdot 10^{-4}$ Torr.

eine Hysterese auftritt, die mit dem adsorbat-induzierten Phasenübergang des Substratgitters hex⟷1 x 1 verbunden ist /13, 46/. Das beobachtete Hysterese-Verhalten wurde von Behm et al. /13/ mit der unterschiedlichen Adsorptionsenergie von CO auf der hex- und auf der 1 x 1-Phase erklärt, wobei für die 1 x 1-Phase mit 37.5 Kcal/mol eine um 10 Kcal/mol höhere Adsorptionsenergie als auf der hex-Phase mit 27.5 Kcal/mol gefunden wurde /13/.

Führt man die entsprechenden Messungen mit $Pt(100)/O_2$ aus, so tritt in einem Adsorptions-Desorptions-Zyklus ebenfalls eine Hysterese auf. Abb. 2.2 zeigt den Verlauf der Austrittsarbeit von Pt(100) in einem Aufheiz-Abkühl-Zyklus, der bei einem stationären Sauerstoffdruck von 3.0×10^{-4} Torr mit einer Heizrate von 0.6 K/sec durchfahren wurde. Die Strukturänderungen der Oberfläche, die in diesem Experiment ablaufen, sind aus den unter gleichen Bedingungen gemessenen LEED-Reflexintensitäten zu ersehen.

Beim Erwärmen des Pt(100)-Kristalls erfolgt bei ca. 680 K ein steiler Anstieg um etwa 200 mV, der mit dem Abbau der komplexen Sauerstoffstruktur in den LEED-Daten korreliert. Das LEED-Bild zeigt nach diesem Übergang nur mehr die Grundgitterreflexe.
Bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt die Oberfläche in einem Temperaturintervall von etwa 100 K in dieser 1 x 1-Konfiguration. Die Austrittsarbeit fällt in diesem Bereich in einem linearen Teil langsam ab.
An einem scharf definierten Punkt erfolgt schließlich in einem kurzen Temperaturbereich ein Übergang der Austrittsarbeit bis fast auf das $\Delta\varphi$-Niveau der freien hex-Oberfläche. Die LEED-Kurven zeigen, daß in diesem Übergang die Phasenumwandlung der 1 x 1-Struktur in die hex-Phase erfolgt.

Beim Wiederabkühlen des Kristalls bleibt die hex-Konfiguration erhalten, bis etwa die Temperatur des Phasenüberganges 1 x 1 ⟶hex um 30 K unterschritten wurde. Erst dann setzt der Wieder-

anstieg der Austrittsarbeit verbunden mit der Strukturumwandlung der Oberfläche ein.

Wie bei CO ist also auch mit Pt(100)/O_2 eine Adsorptions-Desorptions-Hysterese zu beobachten, die mit dem Phasenübergang des Substratgitters verbunden ist. Die Temperaturbreite der Hysterese-Schleife beträgt etwa 30 K.

Man kann leicht zeigen, daß es sich um eine echte Hysterese und keine verzögerte Gleichgewichtseinstellung handelt, indem man beim Durchfahren der Hystereseschleife den Aufheiz- bzw. Abkühlvorgang anhält und beobachtet, ob die Austrittsarbeit bei beiden Hysterese-Ästen zeitlich stabil bleibt. Im Experiment trat hier im Verlauf von ca. 1/2 h bei beiden Hysterese-Ästen nur ein Shift um wenige mV auf.

Kinetische Einflüsse bedingen die Steilheit des Phasenüberganges hex $\rightarrow$ 1 x 1 der O_2-Hysterese. Mit höheren Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten und kleineren O_2-Partialdrücken verlaufen die Übergänge flacher, die Einsatzpunkte bleiben jedoch unverändert.

Im Aufheiz-Abkühl-Zyklus des Systems Pt(100)/O_2 war ein zweiter Phasenübergang zu beobachten, von der komplexen Sauerstoffstruktur zur 1 x 1-Struktur und vice versa. Die $\Delta\varphi$-Kurven des Aufheiz- und Abkühlmessung zeigen bei diesem Phasenübergang einen gegen Null gehenden Unterschied, wenn die Aufheiz- bzw. Abkühlrate genügend kleingemacht wird, mit Ausnahme einer kleinen Schulter bei 670 K, die nur bei der Aufheiz-Messung auftritt.
Während die $\Delta\varphi$-Kurven dieses Phasenüberganges keine Hysterese aufweisen, ist an den Übergängen der LEED-Intensitäten der komplexen Sauerstoffstruktur ein Hysterese-Effekt zu beobachten, der etwa 10 K ausmacht. Hier sind offenbar Übersättigungs- bzw. Unterkühlungsphänomene wirksam, die die verzögerte Bildung bzw. Auflösung der komplexen Sauerstoffstruktur bewirken. Da die

Austrittsarbeit keine Hysterese zeigt, tritt die verzögerte Gleichgewichtseinstellung innerhalb der chemisorbierten Schicht auf und nicht zwischen Gasphase und Oberfläche.

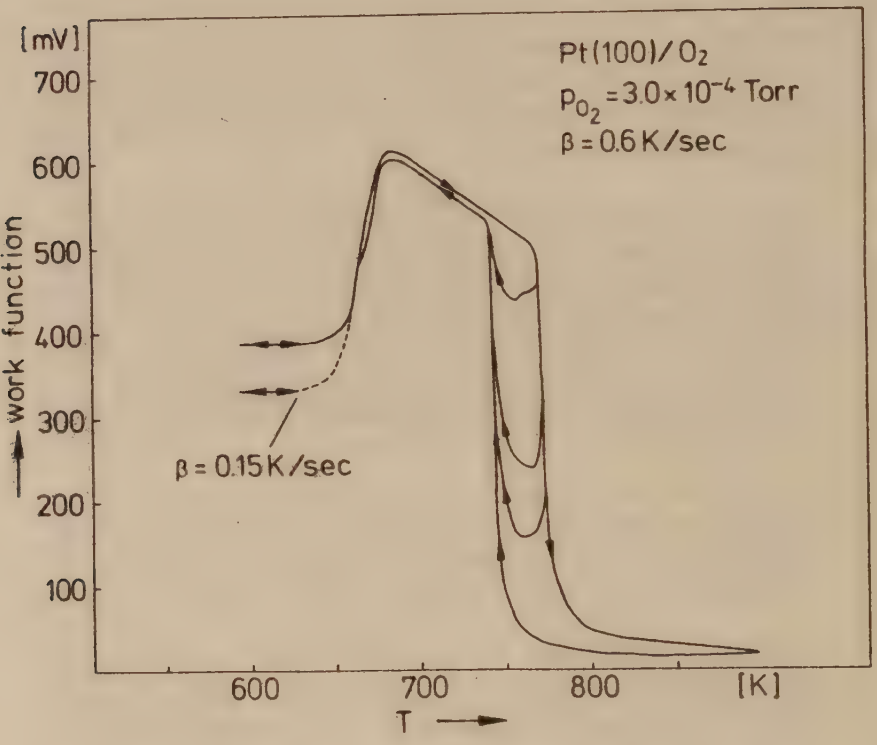


Abb. 2.3 Verlauf der Austrittsarbeit bei unvollständigem Durchfahren der $Pt(100)/O_2$-Hysterese.

Wird beim Durchfahren der $Pt(100)/O_2$-Hysterese-Schleife der Aufheizvorgang während des Überganges 1 x 1 ⟶ hex unterbrochen und wieder abgekühlt, so wird nur ein Teil der Oberfläche in die hex-Phase umgewandelt.

In Abb. 2.3 wurde der Umwandlungsprozeß 1 x 1 ⟶ hex in verschiedenen Stadien unterbrochen und wieder abgekühlt. Beim Wiederab-

kühlen setzt bei allen Meßkurven der Anstieg der Austrittsarbeit, d.h. die Rücktransformation der gebildeten hex-Phase in die 1 x 1-Struktur, bei derselben Temperatur ein, unabhängig vom Bedeckungsgrad der Oberfläche. Daraus kann man schließen, daß die Phasenumwandlung hex ⟶ 1 x 1 durch ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht der hex-Phase mit der Gasphase gesteuert wird und nicht durch ein Gleichgewicht der Oberflächenphasen.

2.2.1.3 Die Pt(100)/O_2-Hysterese bei verschiedenen O_2-Partialdrucken

Abb. 2.4 zeigt den mit $\Delta\varphi$ gemessenen Verlauf der Pt(100)/O -Hysterese bei verschiedenen O_2-Partialdrucken im Bereich von 1.9 x 10^{-5} Torr bis 1 x 10^{-3} Torr.
Die Probe wurde mit 1 K/sec aufgeheizt, beim Abkühlvorgang aber wurde in der Nähe des Phasenüberganges hex ⟶ 1 x 1 eine so niedrige Abkühlgeschwindigkeit (-0.2 K/sec) eingestellt, daß sehr nahe am Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht gemessen wurde.
Am prinzipiellen Verlauf der Hysterese-Kurven ändert sich mit verschiedenen p_{O_2} nichts. Die Phasenübergänge verschieben sich mit steigendem O_2-Partialdruck zu höheren Temperaturen hin. Die Breite der Hysterese-Schleife scheint mit niedrigerem p_{O_2} zuzunehmen; dies ist jedoch eine Folge der relativ großen Aufheizgeschwindigkeit, die bei kleineren O_2-Partialdrücken größere Auswirkungen hat. Mißt man die Breite der Hysterese-Schleife in der Nähe des Überganges in die 1 x 1-Struktur, so findet man unabhängig vom O_2-Partialdruck denselben Wert von ca. 30 K.

Der Temperaturbereich, in dem bei gegebenem p_{O_2} die 1 x 1-Phase stabil ist, nimmt mit steigendem Sauerstoffdruck zu, wie man an der Längenzunahme des schräg abfallenden Teils der $\Delta\varphi$-Kurve erkennen kann.

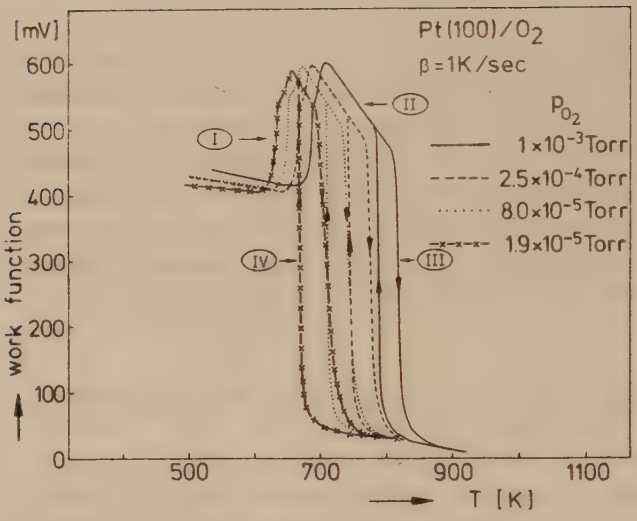


Abb. 2.4 $Pt(100)/O_2$-Hysterese bei unterschiedlichen O_2-Drucken.

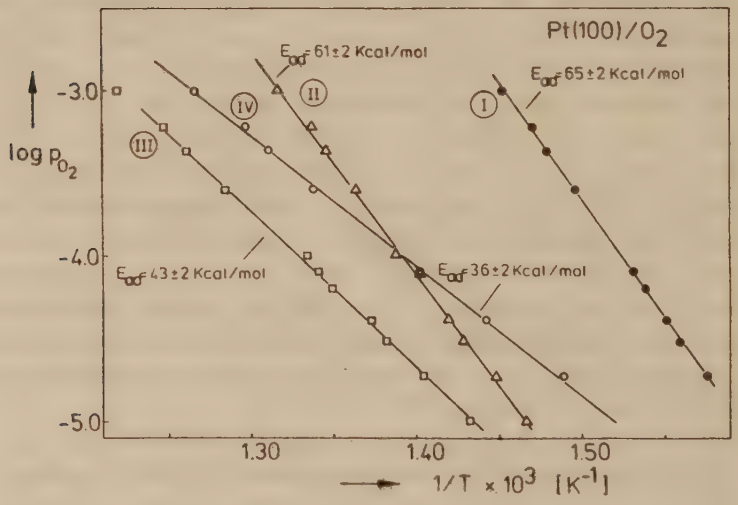


Abb. 2.5 Clausius-Clapeyron-Auswertung der isosteren Adsorptionswärme an den in Abb. 2.4 gekennzeichneten Bedeckungen.

Der kritische Bedeckungsgrad an chemisorbiertem Sauerstoff, bei dessen Unterschreiten die 1 x 1-Phase instabil wird und sich in die hex-Phase umwandelt, ist in den Hysterese-Kurven der Punkt, an dem der schräg abfallende Teil der $\Delta\varphi$-Kurve in einem nahezu vertikalen Abfall der Austrittsarbeit auf den Wert der reinen hex übergeht. Nimmt man die Austrittsarbeit als Maß für den Bedeckungsgrad, so zeigen die verschiedenen Hysteresekurven ein deutliches Absinken des kritischen Bedeckungsgrades mit steigendem Sauerstoffdruck.

Auch für den Übergang der hex- in die 1 x 1-Phase läßt sich ein entsprechender kritischer Bedeckungsgrad definieren. Betrachtet man den Verlauf der $\Delta\varphi$-Kurve, wenn die hex durch Sauerstoff-Adsorption wieder zurückverwandelt wird in eine 1 x 1-Struktur, so sieht man, daß die Austrittsarbeit zunächst leicht ansteigt bis zu einem bestimmten Punkt, ab dem sich dann der weitere $\Delta\varphi$-Anstieg sehr rasch vollzieht. Zur Umwandlung der hex-Phase in die 1 x 1-Struktur ist offenbar der Aufbau einer bestimmten Sauerstoffbedeckung nötig, die die Phasenumwandlung einleitet. Dieser kritische Bedeckungsgrad an O_{ad} wird von Norton et al. mit $\theta_o = 0.10$ angegeben /39/.

2.2.1.4 Bestimmung der isosteren Adsorptionswärme

Aus Gleichgewichtsmessungen der Adsorption und Desorption kann man aus den Isobaren bzw. Isothermen mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung /43/.

$$\text{Gl. 2.1} \qquad \frac{d \ln p}{d(1/T)_\theta} = - \frac{-E_{ad}}{R}$$

die isostere Adsorptionswärme bestimmen, die mit den Aktivierungsenergien zur Adsorption E_a und Desorption E_D über

$$\text{Gl. 2.2} \qquad E_{ad} = E_d - E_a + \frac{RT}{2}$$

zusammenhängt. Gleichung 2.1 ist abgeleitet aus dem Gleichsetzen des chemischen Potentials der Teilchen in der Gasphase und in der Adsorbatschicht. Bei den üblichen Adsorptionsexperimenten ist die Gasphase auf einer anderen Temperatur als die Probenoberfläche, so daß die eben genannte Bedingung nicht streng erfüllt ist. Über kinetische Überlegungen konnte gezeigt werden, daß eine Anwendung der Gleichung 2.1 dennoch zu richtigen Ergebnissen führt, solange der Haftkoeffizient nicht von der Gastemperatur abhängt /43/.

Im Falle der O_2-Adsorption auf Pt(100) ist die Größe der Aktivierungsenergie für die dissoziative Chemisorption unbekannt, die eine Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten bewirken würde, doch normalerweise liegt diese im Bereich weniger Kcal/mol, so daß sie keinen allzu großen Fehler in der Auswertung nach Clausius-Clapeyron verursacht.

Für die Auswertung mittels dieser Gleichung wurde in den Isobaren die Punkte mit gleichem Bedeckungsgrad ausgewählt. Aus der Steigung einer $\ln p$, $1/T$- Auftragung ergibt sich dann die isostere Adsorptionswärme. Voraussetzung für eine Auswertung nach dieser Methode ist, daß man ein sicheres Maß für den Bedeckungsgrad des Adsorbats besitzt. Die Austrittsarbeit von Sauerstoff auf Pt(100) ist hier sicher nicht unproblematisch, da zwei Sauerstoffzustände mit entgegengesetztem Dipolmoment auftreten. Dazu kommt, daß sich auch die reinen Pt(100)-Phasen in ihrer Austrittsarbeit unterscheiden: die hex-Phase hat eine um 160 mV höhere Elektronenaustrittsarbeit als die 1 x 1-Phase /13/. Andererseits ist gezeigt worden /39/, daß, solange nur der β_2-Zustand auf der Oberfläche vertreten ist, die Änderung der Austrittsarbeit proportional dem Bedeckungsgrad an chemisorbiertem Sauerstoff ist. Als weitere Einflüsse sind denkbar: eine Änderung des Dipolmomentes des Adsorbatkomplexes mit der Temperatur, die anzunehmen kein physikalisch sinnvoller Grund besteht, und die Änderung der Austrittsarbeit des Metalls, die in dem in Betracht kommenden Temperaturbereich kleiner als 5 mV ist.

In Abb. 2.4 wurde an vier Punkten der $\Delta\varphi$-Hysterese, die in der Abbildung mit Pfeilen gekennzeichnet sind, die isostere Adsorptionswärme bestimmt. Drei davon liegen auf Abschnitten, in denen sich der $\Delta\varphi$-Wert in Folge eines Phasenüberganges sprunghaft ändert, in denen also keine Gleichgewichtssituation vorhanden ist, die für die Anwendung der Clausius-Clapeyron-Gleichung Voraussetzung ist. Eine Anwendung der Gleichung ist dennoch möglich, wenn am Anfang oder am Ende einer solchen sprungartigen $\Delta\varphi$ -Änderung - die als vertikaler Übergang angenommen werden muß - ein Gleichgewichtszustand vorhanden ist, in dem unabhängig von Druck und Temperatur derselbe Bedeckungsgrad vorliegt. Je nachdem, ob die erste oder die zweite Bedingung erfüllt ist, liefert die Auswertung, dann die isostere Adsorptionswärme für die Phase vor bzw. nach der Phasenumwandlung.

Die Rücktransformation der hex-Phase in die 1 x 1-Struktur geht, wie bereits ausgeführt wurde über die Ausbildung eines kritischen Bedeckungsgrades von Θ_{ad} auf der hex-Phase vor sich. Für die Auswertung dieses Phasenüberganges nach Clausius-Clapeyron wurden die in Punkt IV gemessenen p, T-Werte der Hysterese in das lnp, $1/_T$-Diagramm in Abb. 2.5 eingetragen.
Es ergibt sich ein Wert von 36 $\pm$ 2 Kcal/mol, der die isostere Adsorptionswärme von Sauerstoff auf der hex-Phase bezeichnet. Nimmt man statt des mit IV bezeichneten Punktes die Ansatzpunkte, in denen der $\Delta\varphi$-Anstieg in einen linearen Teil übergeht, so erhält man genau denselben Energiewert, was die eingangs gemachte Voraussetzung bestätigt.

Um die isostere Adsorptionswärme von Sauerstoff auf der 1 x 1-Phase zu bestimmen, wurde die Isostere für den Punkt II des schräg abfallenden Teils der $\Delta\varphi$ -Kurve ausgewertet. Dies setzt voraus, daß die Austrittsarbeit in diesem Teil der $\Delta\varphi$ -Kurve tatsächlich ein Maß für den Bedeckungsgrad darstellt, was nicht der Fall ist,

wenn auch der β_1-Sauerstoff einen Beitrag liefert. Dies sollte nicht der Fall sein, da der β_1-Sauerstoff bereits in dem $\Delta\varphi$-Anstieg desorbiert, bevor der schräg abfallende Teil der $\Delta\varphi$-Kurve erreicht ist. In den TD-Spektren desorbierte der β_1-Sauerstoff als sehr schmaler Desorptionspeak mit einer Halbwertsbreite von etwa 10 K. An dem mit II bezeichneten Punkt der $\Delta\varphi$ -Kurve sollte folglich die Besetzung des β_1-Zustandes, der bereits mehr als 40 K unterhalb dieser Temperatur desorbierte, vernachlässigbar klein sein.

Für die isostere Adsorptionswärme von Sauerstoff auf der 1 x 1-Struktur, auf der θ_o ungefähr 0.4 ist, ergibt sich ein Wert von 61 $\pm$ 2 Kcal/mol. Auswertungen für andere Punkte im selben Bereich der $\Delta\varphi$-Kurve ergaben keine über die Meßungenauigkeit hinausgehenden Abweichungen.

Die isostere Adsorptionswärme für den Phasenübergang der komplexen Sauerstoffstruktur zur 1 x 1-Struktur wurde für den Punkt I der O_2-Hysterese bestimmt. Dieser Phasenübergang ist im $\Delta\varphi$-Verhalten - nicht allerdings in der Überstrukturintensität - reversibel. Punkt I liegt deshalb als echter Gleichgewichtszustand vor. Die entsprechenden Werte, in Abb. 2.5 eingetragen liefern mit 65 $\pm$ 2 Kcal/mol einen Wert, der mit dem vom Norton et al. /39/, die 62 $\pm$ 5 Kcal/mol erhielten, in guter Übereinstimmung steht.

Der kritische Bedeckungsgrad der Phasenumwandlung 1 x 1 $\longrightarrow$ hex ist abhängig vom O_2-Partialdruck. Eine Auswertung des Punktes III, der auf dem $\Delta\varphi$-Übergang der 1 x 1-Struktur in die hex-Phase liegt, sollte folglich nicht die isostere Adsorptionswärme von O_2 auf der 1 x 1-Struktur liefern. Die Auswertung der mit III bezeichneten Punkte ergibt einen Energiewert von 43 $\pm$ 2 Kcal/mol. Bei der Interpretation dieses Wertes ist zu berücksichtigen, daß die Aufheizgeschwindigkeit mit 1 K/sec nicht klein genug ist gegen die Geschwindigkeit, mit der der Phasenübergang erfolgt. Nimmt man, um diese kinetischen Einflüsse zu vermeiden, den Ansatzpunkt des Phasenüberganges 1 x 1 $\longrightarrow$ hex, so erhält man eine etwas geringere Adsorptionswärme von 38 Kcal/mol. Diese Werte entsprechen

eindeutig der isosteren Adsorptionswärme von Sauerstoff auf der hex-Phase. Daraus folgt, daß auch der Phasenübergang 1 x 1 ⟷ hex von einem Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht von Sauerstoff auf der hex-Phase gesteuert wird.

2.2.2 Diskussion

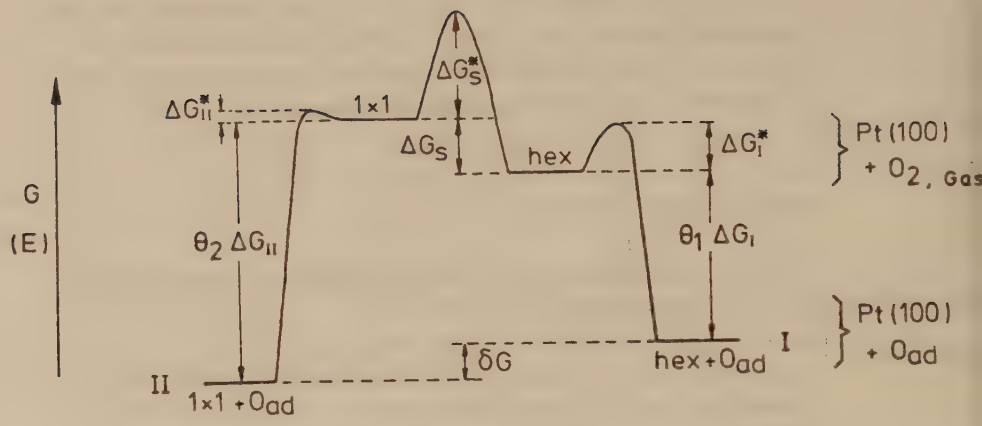
2.2.2.1 Die Energetik des durch O_2-Adsorption induzierten Phasenüberganges 1 x 1 ⟷ hex

Der durch Sauerstoff-Adsorption bzw. -Desorption ausgelöste Phasenübergang des Pt(100)-Substratgitters 1 x 1 ⟷ hex läßt sich am besten verstehen, wenn man wie beim durch CO induzierten Phasenübergang /13/ die energetische Lage der einzelnen Phasen am Hand eines einfachen Energieschemas diskutiert.
Die für die thermodynamische Stabilität einer Phase maßgebliche Größe ist die freie Enthalpie G. Unter gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen ist diejenige Phase stabil, die den kleinsten Wert der freien Enthalpie aufweist. Die freie Enthalpie setzt sich gemäß

Gl. 2.3 $G = H - T \cdot S$

aus den Enthalpien und Entropien der beteiligten Stoffe zusammen. Aus der Auswertung der experimentellen Daten erhält man Energiewerte, die praktisch den Enthalpiewerten gleichgesetzt werden können.

Die Werte der freien Enthalpie G liegen für die einzelnen Phasen nicht vor. Da der Beitrag der Entropie jedoch nicht vernachlässigt werden darf, wie schon aus den unterschiedlichen Frequenzfaktoren, und Haftkoeffizienten der beteiligten Phasen ersichtlich ist, wird für die Diskussion der Stabilität die Größe der freien Enthalpie G gewählt.



$$\delta G = \theta_2 \Delta G_{II} - (\theta_1 \Delta G_I + \Delta G_S)$$

$E_I = 36$ Kcal/mol

$E_{II} = 61$ Kcal/mol

Abb. 2.6 Energiediagramm des adsorbatinduzierten Phasenüberganges 1 x 1 ⇌ hex von Pt(100)/O_2.

In Abb. 2.6 sind in einem schematischen Energiediagramm die freien Enthalpiewerte der reinen Pt(100)-Phasen und der entsprechenden Adsorbatphasen mit der Gleichgewichtsbedeckung θ eingetragen. Als Bezugspunkt für die Energie-Nullage wird die reine Pt(100)-1 x 1-Phase mit Sauerstoff in der Gasphase genommen.

Die reine Pt(100)-1 x 1-Struktur ist gegenüber der hex-Struktur metastabil um den Betrag ΔG_s. Der Übergang von der metastabilen 1 x 1-Phase in die stabile hex-Phase ist aktiviert mit ΔG_s^*. Experimentell wurden Werte für die Aktivierungsenergie ΔE_s^* ermittelt, die zwischen 20 und 25 Kcal/mol liegen /40, 44/.

Bei der Adsorption von 1 Mol Sauerstoff auf die 1 x 1-Phase wird die freie Enthalpiedifferenz ΔG_{II} frei, entsprechend bei Adsorption auf die hex-Phase die Differenz ΔG_I. Für die Differenz der freien Enthalpie δG zwischen den beiden Adsorbatphasen ergibt sich dann:

Gl. 2.4 $$\delta G = \theta_2 \cdot \Delta G_{II} - (\theta_1 \cdot \Delta G_I + \Delta G_s)$$

Stehen beide Adsorbatphasen miteinander im Gleichgewicht, d.i. beim Phasenübergang der Fall, so ist $\delta G = 0$. Betrachtet man nun die auf den beiden Pt(100)-Phasen ermitteltete Adsorptionsenergie von Sauerstoff, so ist diese mit 36 Kcal/mol für die hex-Phase (θ_o klein) um 25 Kcal/mol kleiner als der entsprechende Wert von 61 Kcal/mol für die 1 x 1-Phase (θ_o groß). Im Gleichgewicht bei gegebenem p_{O_2} und gegebener Temperatur wird folglich die Gleichgewichtsbedeckung von Sauerstoff auf der 1 x 1-Phase wesentlich höher sein als auf der hex-Phase. Damit ist $\theta_2 \gg \theta_1$. Solange die Differenz der freien Enthalpie zwischen den beiden Adsorbatphasen $\theta_2 \Delta G_{II} - \theta_1 \Delta G_I \approx \theta_2 \Delta G$ kleiner als ΔG_s ist, ist δG negativ und die 1 x 1-Phase ist stabil. Wird $\theta_2 G_{II}$ größer als ΔG_s, so ist δG positiv und die hex-Phase ist thermodynamisch begünstigt.

Startet man nun bei tiefer Temperatur mit der adsorbatbedeckten 1 x 1-Oberfläche und erhöht fortlaufend die Temperatur, so wird sich dementsprechend die Gleichgewichtsbedeckung θ_2 von Sauerstoff auf der 1 x 1-Phase kontinuierlich verringern. An einem bestimmten Punkt, wenn $\theta_2 \Delta G_{II} < G_s$ wird, wird δG positiv und die hex-Phase ist nun die thermodynamisch stabile Phase. Die 1 x 1-Struktur wandelt sich um in die hex-Phase, auf der der Gleichgewichtsbedeckungsgrad θ_I auf Grund der kleineren Adsorptionswärme von O_2 gegenüber der 1 x 1-Struktur sehr klein sein wird.

Der Phasenübergang hex ⟷ 1 x 1 im O_2-Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht läßt sich auch anschreiben über die Gleichheit des

chemischen Potentials von Sauerstoff in den drei beteiligten Phasen.

Gl. 2.5 $\mu_{O_2,\ Gas} = \mu_{O_{ad,\ hex}} = \mu_{O_{ad,\ 1\ x\ 1}}$

Beim Phasenübergang stehen die beiden Adsorbatphasen sowohl untereinander als auch mit der Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht. Würden die Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichtes gelten, so müßte der Phasenübergang reversibel verlaufen und das Auftreten einer Hysterese wäre thermodynamisch nicht erlaubt.

Das Auftreten einer Hysterese erklärt sich mit den bei einem Phasenübergang 1. Ordnung verbundenen Übersättigungs- und Unterkühlungsphänomenen, die die Bildung metastabiler Zustände erlauben. Bei einem Phasenübergang 1. Ordnung bildet sich die neue Phase normalerweise nicht spontan beim Erreichen der Phasengrenzlinie, sondern die Phasentrennung erfordert die Ausbildung von hinreichend großen, stabilen Keimen, die erst bei einer gewissen Übersättigung auftreten. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen homogener Keimbildung, die keine Fremdkörper erfordert und heterogener Keimbildung, die an Oberflächendefekten, Fremdatomen, usw. eintreten kann.

Von Behm et al. /13/ wurde die Hysterese von Pt(100)/CO über kritische Bedeckungsgrade von CO auf den beiden Phasen erklärt, die das Eintreten der Phasenumwandlung steuern. Beim Überschreiten eines kritischen Bedeckungsgrades von CO auf der hex-Phase, der bei $\theta_{CO} \approx 0.08 \pm 0.05$ liegt /46/, wandelt sich die hex-Phase in die 1 x 1-Struktur um, während beim Unterschreiten einer kritischen CO-Bedeckung von $\theta_{CO} = 0.25 \pm 0.05$ /46/ auf der 1 x 1-Phase, die Oberfläche in die hex-Struktur relaxiert.
Die p_{CO}, T-Bedingungen für die Einstellung eines kritischen Bedek-

kungsgrades auf der hex- bzw. 1 x 1-Phase werden durch das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes von CO auf der jeweiligen Phase festgelegt.
Vergleicht man die Ergebnisse der Hysterese von $Pt(100)/O_2$ mit der von Pt(100)/CO, so liegen offenbar gemeinsame Ursachen vor, die in der unterschiedlichen Adsorptionswärme von O_2 bzw. CO auf der hex- bzw. 1 x 1-Phase liegen. Unterschiede bestehen allerdings in den Bedingungen, die das Eintreten des Phasenüberganges 1 x 1 → hex steuern.

Der Phasenübergang 1 x 1 → hex tritt im Falle von CO beim Erreichen eines kritischen Bedeckungsgrades von $\theta_{CO} = 0.25$ auf der 1 x 1-Phase auf, der nach Norton et al. /46/ unabhängig vom CO-Partialdruck ist. Eine Auswertung des Einsatzes des Phasenüberganges 1 x 1 → hex nach Clausius-Clapeyron liefert für CO die isostere Adsorptionswärme auf der 1 x 1-Struktur, während im Falle von $Pt(100)/O_2$ die isostere Adsorptionswärme auf der hex-Phase erhalten wird. Der Phasenübergang 1x1 ↔ hex wird also bei $Pt(100)/O_2$ nicht durch ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht von Sauerstoff auf der 1 x 1-Phase bestimmt, wie es bei CO der Fall ist, sondern durch ein entsprechendes Gleichgewicht auf der hex-Phase.

Um diesen Unterschied zu verstehen, muß man auf die Ergebnisse des thermischen Desorptionsexperimentes in 2.2.1.1 zurückgreifen. Hier trat oberhalb des $\Delta\varphi$-Maximums, anders als in den Gleichgewichtsmessungen, kein Abschnitt auf, in dem die Oberfläche in einem gewissen Bereich der Sauerstoffbedeckung in der 1 x 1-Konfiguration gehalten wurde, sondern mit dem Einsetzen der Desorption aus dem β_2-Zustand bildete sich sofort die hex-Phase. Der θ_O-Bereich, in dem die 1 x 1-Phase in den Gleichgewichtsmessungen stabil gehalten wird, ist offenbar eine Folge davon, daß nun ein Gleichgewichtsdruck von Sauerstoff vorhanden ist. Wie Abb. 2.4 zeigt, wird dieser Abschnitt mit steigendem Sauerstoffdruck grösser, und wird umgekehrt mit sinkenden O_2-Partialdruck kleiner bis er im thermischen Desorptionsexperiment auf den Punkt des $\Delta\varphi$-Maximums reduziert ist.

Die Stabilisierung der 1 x 1-Phase durch einen Gleichgewichtsdruck von Sauerstoff kann man sich damit erklären, daß die Entstehung einer freien hex-Phase dadurch verhindert wird, daß entstehende hex-Inseln sofort wieder durch Adsorption von Sauerstoff in eine 1 x 1-Struktur zurückverwandelt werden. Daraus ergibt sich als Kriterium für das Auftreten des Phasenüberganges 1 x 1 ⟶ hex, daß die p_{O_2}, T-Bedingungen so liegen müssen, daß man sich oberhalb der Temperatur des Phasenüberganges hex ⟶ 1 x 1 befindet. Aus der hier gegebenen Erklärung für den Mechanismus folgt, daß sowohl für den Phasenübergang hex ⟶ 1 x 1 wie auch für den Phasenübergang 1 x 1 ⟶ hex das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht von Sauerstoff auf der hex-Phase bestimmend ist.

Anschaulich sind die Unterschiede in der Hysterese von O_2 von CO darauf zurückzuführen, daß adsorbiertes CO die Pt(100)-Oberfläche wesentlich effektiver d.h. über einen wesentlich größeren Konzentrationsbereich, in der 1 x 1-Konfiguration halten kann als adsorbierter Sauerstoff.
Vergleicht man die Breiten der Hysterese-Schleifen von Pt(100)/CO und Pt(100)/O_2, so ist erstere mit etwa 70 K wesentlich breiter als die von O_2 mit etwa 30 K. Ein Grund liegt sicher darin, daß auf Grund der höheren Adsorptionsenergie von O_2 gegenüber CO die Hysterese von O_2 bei um 200 bis 300 K höheren Temperaturen stattfindet als bei CO. Die höhere Temperatur und die damit um mehrere Größenordnungen schneller verlaufende Phasenumwandlung 1 x 1 ⟶ hex haben zur Folge, daß sich bei der O_2-Hysterese metastabile Bereiche nicht über einen so breiten Temperaturbereich bilden können wie in der CO-Hysterese.

Mit den Werten der Adsorptionsenergie von O_2 auf der hex- und 1 x 1-Phase von 36 Kcal/mol bzw. 61 Kcal/mol errechnen sich Bindungsenergien des atomaren Sauerstoffs, die bei der hex-Phase 80 Kcal/mol betragen und auf der 1 x 1-Phase 92.5 Kcal/mol. Die Differenz der Bindungsenergien von 12.5 Kcal/mol ist vergleichbar

dem Unterschied in der Adsorptionsenergie von CO auf den beiden Oberflächenphasen, der 10 Kcal/mol ausmacht /13/.

Aus der unterschiedlichen O_2-Adsorptionsenergien für die beiden Oberflächenphasen ergeben sich Konsequenzen für die Inselbildungsprozesse auf der Oberfläche. Die höhere Adsorptionsenergie von Sauerstoff auf der 1 x 1-Phase führt zu einer effektiven attraktiven Wechselwirkung der O_{ad}-Teilchen auf der hex-Phase, die ihre energetische Lage stabilisieren können, indem sie zu einer Insel mit 1 x 1-Struktur kondensieren.

Bei der Verwendung des Energieschemas ist allerdings Vorsicht geboten, wenn man damit Aussagen machen möchte über die Veränderung der Energielage, die ein chemisorbiertes O-Atom erfährt, wenn es beispielsweise von einem Teil der Oberfläche, der in der hex-Konfiguration vorliegt zu einem Teil der Oberfläche diffundiert, der als 1 x 1-Struktur vorliegt. Die aufgetragenen Energiewerte beinhalten sowohl die energetische Lage des Adsorbats als auch die des Substrats, das immer mitbetrachtet werden muß.
Wandert ein O_{ad}-Teilchen von der hex-Phase zur 1 x 1-Phase und bleiben die hex- und 1 x 1-Anteile am Substrat unverändert, so muß es nicht die Energiedifferenz δE aufbringen, sondern die Energiedifferenz $\Delta E_{II} - \Delta E_I$, die beträchtlich größer ist. Ändert sich umgekehrt mit der Wanderung des O_{ad}-Teilchens zur 1 x 1-Phase auch der entsprechende Substratanteil und nimmt in diesem Falle der Anteil der hex-Phase um einen entsprechenden Wert zu, so ist die Energiedifferenz jetzt nicht $\Delta E_{II} - \Delta E_I$, sondern δE.

Die Energiedifferenz $\Delta E_{II} - \Delta E_I$ wurde dabei zum Teil kompensiert von dem Energiebetrag, der die Wandlung der Substratstruktur beinhaltet.

Die Energiedifferenz zwischen den reinen Oberflächenphasen, die man brauchte, um δE auszurechnen, ist unbekannt, liegt aber vermutlich bei wenigen Kcal/mol. Damit geben die unterschiedlichen

Adsorptionsenergien im wesentlichen die unterschiedliche energetische Lage eines O_{ad}-Teilchens auf den beiden Oberflächenphasen wieder.

2.2.2.2 Vergleich mit den aus TD-Spektren erhaltenen Werten

In Tabelle 2.1 sind die Parameter der O_2-Desorption von Pt(100) für den β_1- und β_2-Zustand zusammengefaßt, die von BMK /38/ und Norton et al. /39/ aus thermischen Desorptionsexperimenten erhalten wurden.
Wie LEED-Beobachtungen während der thermischen Sauerstoff-Desorption zeigen, sind sowohl die Desorption aus dem β_1- wie aus dem β_2-Zustand mit einem Phasenübergang verbunden. In den normalerweise üblichen Auswerteverfahren sind bei der Desorption auftretende Phasenübergänge nicht explizit berücksichtigt; den Ergebnissen dieser Auswertungen kann daher im vorliegenden Fall nur Näherungscharakter zukommen.

Für die Desorption aus dem β_2-Zustand ergaben sich Werte unter 40 Kcal/mol, die zu der isosteren Adsorptionswärme auf der hex-Phase von 36 Kcal/mol korrespondieren. Im aufgefüllten β_2-Zustand liegt allerdings die Pt(100)-Oberfläche in einer 1 x 1-Struktur vor und man sollte zunächst vermuten, als Desorptionsenergie für den β_2-Zustand einen Wert zu finden, der der isosteren Adsorptionswärme auf der 1 x 1-Phase entspricht. Wie Abb. 2.1 zeigt, tritt mit der Desorption des β_2-Zustandes der Phasenübergang 1 x 1 → hex auf, so daß offenbar eine Situation gegeben ist, in der die Desorption von der hex-Phase dominiert gegenüber der Desorption von der 1 x 1-Phase.

BMK /38/ konnten den Verlauf der isothermen Desorption aus dem β_1-Zustand über einen kinetischen Ausdruck anpassen, der eine

Tabelle 2.1: Werte aus thermischen Desorptionsmessungen von $Pt(100)/O_2$

	Zustand	Ordnung	E_{Des} |Kcal/mol|	ν_{Des}
BMK:	β_1	2. [3]	51.6 [2] $46.0 + \frac{c}{c_0}\ 7.1$ [4]	$53\ cm^2/mol \cdot sec$ [3]
Norton et al.		2. [3]	37.5 ± 2.4 [3]	$8 \pm 2 \times 10^{-4}\ cm^2/atom \cdot sec$ [3]
	β_2		43.0 ± 4.8 [2]	$10^{-1}\ cm^2/atom \cdot sec$ [2]
BMK:		1. [4]	38.6 [2]	$2.6 \times 10^{11}\ s^{-1}$ [2]

[1] Redhead ' sches Auswerteverfahren der Peak-maxima

[2] Variation der Heizrate

[3] isotherme Desorption

[4] Kurvenanpassung

BMK = Ref. 38

Norton et al. = Ref. 39

mit abnehmendem Bedeckungsgrad sinkende Aktivierungsenergie der Desorption enthält und sich somit autokatalytisch verhält. Als Anfangsaktivierungsenergie für die Desorption aus dem β_2-Zustand erhielten sie 53 Kcal/mol und einen Frequenzfaktor, der mit ν = 53 cm²/Molekül · sec um mehrere Zehnerpotenzen höher liegt als der Frequenzfaktor des β_2-Zustandes, für den Werte zwischen 10^{-3} cm²/Molekül · sec und 10^{-1} cm²/Molekül · sec gefunden wurden /39/.

Man bekommt auch aus Gleichgewichtsmessungen Frequenzfaktoren, wenn man die Gleichgewichtsbedingung in Gl. 2.5 kinetisch formuliert über gleiche Adsorptions- und Desorptionsraten im thermodynamischen Gleichgewicht. Hierzu ist die Kenntnis der Haftkoeffizienten bei der Gleichgewichtstemperatur und der Gleichgewichtsbedeckung notwendig. Diese sind bei Gleichgewichtsbedingungen nicht bekannt, doch eine grobe Abschätzung über die in Ref. /39/ angegebenen Werte von s_{0_2}, liefert ähnliche Frequenzfaktoren wie die aus der TD-Auswertung erhaltenen, mit einem Unterschied von mehreren Größenordnungen zwischen ν_{β_1} und ν_{β_2}. Wendet man das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität an, so folgt aus einem kleinen Haftkoeffizienten für die Adsorption ein entsprechend kleiner Wert für den Frequenzfaktor der Desorption und umgekehrt. Dem Unterschied im Frequenzfaktor des β_1- und β_2-Zustandes entspricht dann der Unterschied im Haftkoeffizient von Sauerstoff auf der hex- und 1 x 1-Phase, die sich mit 0.1 und 10^{-4} ebenfalls um etwa drei Größenordnungen unterscheiden.

2.3 Messungen zur Adsorptionskinetik Pt(100)/O_2

2.3.1 Einleitung

Untersuchungen zur Adsorptionskinetik von Sauerstoff auf Pt(100) finden sich in Arbeiten von Norton et al. /39, 40/, Kneringer

und Netzer /41/ und bei Pirug et al. /42/, wobei sich als wichtiges Resultat die starke Strukturabhängigkeit des Haftkoeffizienten für dissoziative Chemisorption ergab.
In diesem Teil der Arbeit wurden im Hinblick auf das Verständnis der entsprechenden Vorgänge in den kinetischen Oszillationen die O_2-Adsorptionskinetik der hex-Phase in Abhängigkeit von den Temperaturbedingungen und der "Vorgeschichte" der Oberfläche untersucht. Die Sauerstoffaufnahme der Oberfläche ließ sich in diesen Experimenten über die Zunahme der Austrittsarbeit und die Änderung der LEED-Reflexintensitäten verfolgen.

2.3.2 Der Einfluß von Oberflächendefekten

Bei Belegungsexperimenten der hex-Phase mit Sauerstoff ergab sich neben einer starken Temperaturabhängigkeit ein großer Einfluß der Probenvorbehandlung, d.h. der Tempertemperatur und der Temperzeit auf die Adsorptionskinetik. Wurden die Vorbehandlungsbedingungen konstant gehalten, ließ sich das Verhalten der Probe aber exakt reproduzieren.

Abb. 2.7 zeigt den $\Delta\varphi$-Verlauf und die Intensitäten der LEED-Reflexe, die bei der Sauerstoffadsorption auf einen bei 920 K getemperten Kristall gemessen wurden. Bei der Belegung bildet sich die komplexe Sauerstoffstruktur, deren Entstehung über die Intensität des aufgespaltenen 0,2/3-Reflexes dieser Struktur verfolgt wurde.

Der Verlauf der Austrittsarbeit weist einen sehr steilen Anfangsanstieg um etwa 80 mV aus, der dann in einen bis zur Sättigung der Oberfläche gleichmäßig ansteigenden flachen Teil übergeht. Unmittelbar nach Beginn der Belegung bildet sich die komplexe Sauerstoffstruktur, deren Intensitätsanstieg korreliert ist mit dem Abbau der hex-Phase, die über die Intensität des 0,3/5-Reflexes gemessen wurde.

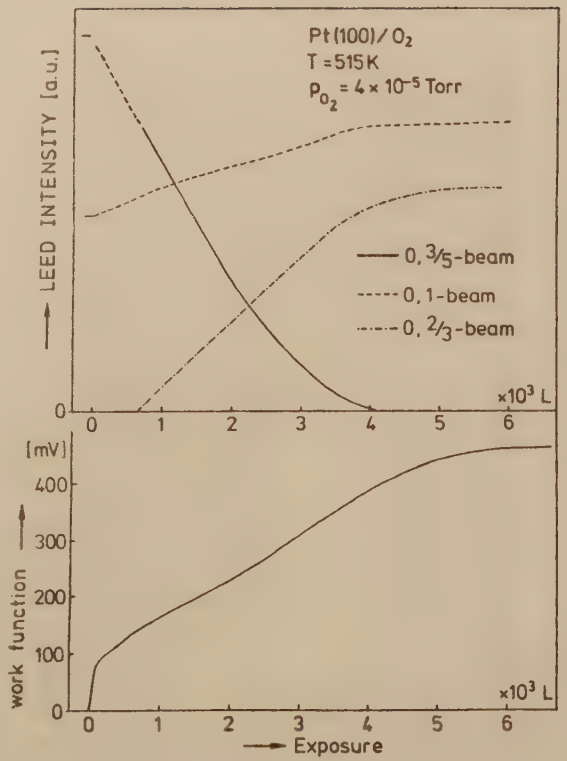


Abb. 2.7 LEED und $\Delta\varphi$ bei der Sauerstoffadsorption auf Pt(100) - hex.

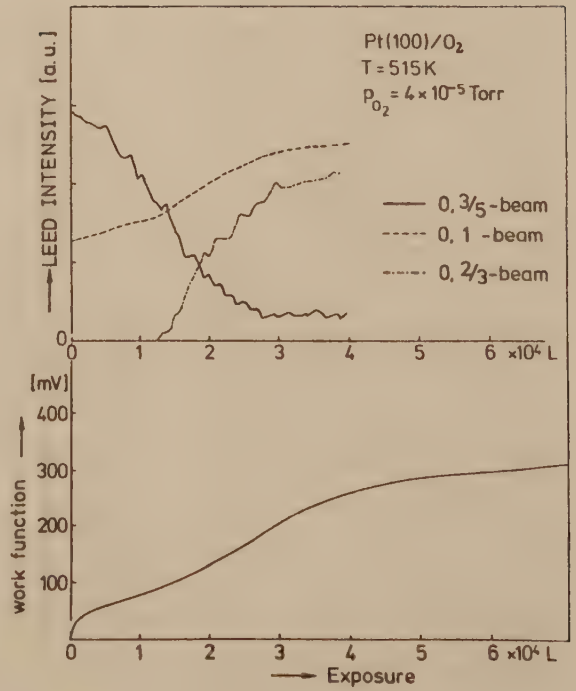


Abb. 2.8 LEED und $\Delta\varphi$ bei der Sauerstoffadsorption auf die Pt(100) - hex R 0.7°-Phase.

Der steile Anfangsanstieg der $\Delta\varphi$-Kurve, der einem hohen Haftkoeffizienten von Sauerstoff gleichzusetzen ist, kann der Adsorption an Oberflächendefekten bzw. Stufenplätzen zugeschrieben werden, von denen aus Untersuchungen an anderen Platin-Einkristallen bekannt ist /100/, daß sie eine hohe Haftwahrscheinlichkeit für die dissoziative Sauerstoffchemisorption aufweisen. Aus der Steigung der $\Delta\varphi$-Kurve läßt sich abschätzen, daß Sauerstoff an diesen Plätzen mit einer um den Faktor 10 bis 100 höheren Haftwahrscheinlichkeit adsorbiert als auf dem Rest der Oberfläche.

Die Ergebnisse des gleichen Adsorptionsexperimentes bei einem bei 1300 K getemperten Pt(100)-Kristall sind in Abb. 2.8 dargestellt. Der Anfangsanstieg der Austrittsarbeit macht unter diesen Bedingungen nur noch etwa 30 mV aus. Der O_{ad}-Sättigungswert der Pt(100)-Oberfläche wurde in diesem Experiment nicht erreicht; ab ca. 300 mV steigt die Austrittsarbeit mit zunehmender Adsorptionsdauer nur mehr langsam an.

Vergleicht man die O_2-Dosis, die nötig ist, um die gleiche Menge Sauerstoff zu adsorbieren, bei beiden Experimenten, so ist die Adsorptionskinetik des bei 920 K getemperten Platin-Kristalls etwa 10 mal so schnell wie auf der bei 1300 K getemperten Oberfläche. Am Intensitätsverlauf der hex-Phase und an der Austrittsarbeit erkennt man, daß bei der bei 1300 K getemperten Oberfläche ein Teil der Oberfläche offenbar sehr langsam Sauerstoff adsorbiert und die hex-Intensität oberhalb einer Dosis von 2×10^{4} nur noch langsam abnimmt. Der Haftkoeffizient der dissoziativen Chemisorption, den man aus der Differentation der Austrittsarbeit gegen die O_2-Dosis errechnet, liegt bei der bei 920 K getemperten Oberfläche zwischen 10^{-3} und 10^{-4}; bei der hochgetemperten Oberfläche liegt der Haftkoeffizient eine Zehnerpotenz niedriger zwischen 10^{-4} und 10^{-5}.

Vergleicht man die Höhen der $\Delta\varphi$-Anfangsanstiege, so besitzt die bei 920 K getemperten Oberfläche einen 3 mal so großen Defektanteil wie die bei 1300 K getemperte Pt(100)-Oberfläche. Das LEED-Bild zeigt, daß bei Tempern bis 920 K die normale hex-Phase entsteht, die beim Aufheizen bis 1300 K in die sogenannte rotierte hex-Phase, die als hex R0.7° bezeichnet wird, übergeht /36/. Die unterschiedliche Defektkonzentration in Abhängigkeit von den Temperbedingungen ist diesem Strukturunterschied zuzuordnen. Der höhere Ordnungsgrad der hex R0.7°-Struktur ist im LEED-Bild am Auftreten einer einzigen Domänenorientierung dieser Struktur mit der Bildung von Reflexsatelliten höherer Ordnung zu erkennen.

Die Tatsache, daß die Defektkonzentration der Pt(100)-Oberfläche den gesamten Verlauf der $\Delta\varphi$-Kurve und nicht nur die Höhe des Anfangsanstieg bestimmt, zeigt, daß die Oberflächendefekte auf die gesamte Kinetik der Sauerstoffadsorption entscheidenden Einfluß ausüben. Da Sauerstoff an Defekten der Oberfläche wesentlich fester gebunden ist, als auf anderen Adsorptionsplätzen, sollte man eigentlich annehmen, daß hier ein Blockierungseffekt eintritt und diese Adsorptionsplätze, nachdem sie mit Sauerstoffatomen gesättigt sind, keinen Einfluß mehr auf die Adsorption ausüben. Eine Erklärung liefert hier die Tatsache, daß der Haftkoeffizient der Sauerstoffchemisorption, der auf der reinen hex-Phase im Bereich von 10^{-4} liegt, mit der Umwandlung der hex-Phase in eine sauerstoffbedeckte 1 x 1-Struktur zunimmt. Offenbar wirkt der an Defekten gebundene Sauerstoff als Keim für die Bildung der 1 x 1-Phase mit Sauerstoff, so daß man mit einer Erhöhung der Defektkonzentration die Zahl der Keime für die Phasenumwandlung der hex-Phase erhöht. Die Bildung der sauerstoffbedeckten 1 x 1-Oberfläche setzt dann bei der Adsorption an vielen Punkten gleichzeitig ein und erhöht auf diese Weise die O_2-Adsorptionsgeschwindigkeit.

Der Einfluß des β_3-Defekt-Zustandes auf die Kinetik der O_2-Adsorption wurde auch von Norton et al. /39/ festgestellt, die eine starke Zunahme der O_2-Adsorptionsgeschwindigkeit fanden, wenn

sie die Probe nach einem O_2-Belegungsexperiment anstatt bis 1200 K nur bis 770 K aufheizten. Die Erhöhung der Adsorptionsrate erklärten sie mit der unvollständigen Desorption des β_3-Sauerstoffes. Daß jedoch nicht der im β_3-Zustand verbliebene Sauerstoff, sondern die mit der niedrigeren Aufheiztemperaturverbundene Strukturveränderung der Oberfläche für die Zunahme der Adsorptionsrate verantwortlich ist, läßt sich leicht zeigen, indem man den nach einem unvollständigen Flash im β_3-Zustand verbliebenen Sauerstoff mit CO abreagiert und erneut Sauerstoff adsorbiert. Die Adsorptionskinetik, die man mißt, ist dann bis auf eine unterschiedliche Höhe des Anfangsanstieges, genau dieselbe wie wenn mit dem teilweise besetzten β_3-Zustand adsorbiert wird.

2.3.3 Der Einfluß eines Phasenüberganges in der chemisorbierten Schicht

2.3.3.1 Adsorbtion bei Temperaturen unterhalb des Phasenüberganges

Abb. 2.9 zeigt eine Serie von $\Delta\varphi$-Aufheizkurven, die nach unterschiedlichen Belegungen der hex R0.7°-Phase mit Sauerstoff bei 515 K gemessen wurden.

Die $\Delta\varphi$-Aufheizkurve der mit O_{ad} gesättigten Oberfläche zeigt das bereits in 2.2.1.1 diskutierte Erscheinungsbild mit einem relativen Maximum, das auf die Desorption des β_1-Zustandes zurückzuführen ist, der ein negatives Dipolmoment aufweist. Die Meßkurven der unvollständig belegten Oberfläche weisen einen weiteren $\Delta\varphi$-Anstieg bei 540 K auf, der noch vor Beginn der thermischen Desorption stattfindet, die bei etwa 620 K einsetzt.

Dieser Anstieg der Austrittsarbeit, der gleichbedeutend mit einer Abnahme des β_1-Anteils an der Sauerstoffbedeckung ist, kann, da thermische Desorption auszuschließen ist, nur auf einen Umvertei-

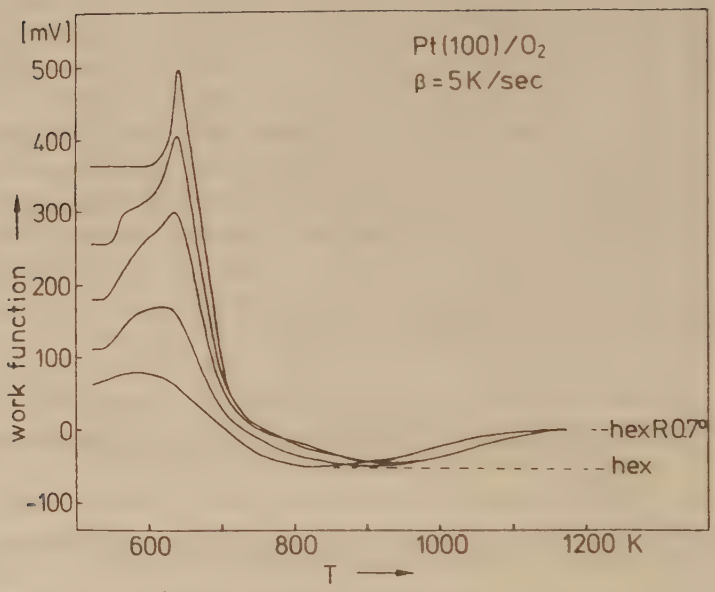


Abb. 2.9 $\Delta\varphi$-Aufheizkurven einer mit unterschiedlichen Sauerstoffdosen belegten Pt(100)-hex R0.7°-Oberfläche.

lungsprozeß zwischen dem β_1- und β_2-Zustand zurückgeführt werden.

Um festzustellen, welche Veränderungen in der Adsorbatschicht bei T = 540 K auftreten und den Anstieg der Austrittsarbeit verursachen, wurde die Pt(100) hex-Oberfläche bei 485 K mit Sauerstoff belegt und die in einem Aufheiz-Abkühlzyklus bis 600 K ablaufenden Veränderungen mit LEED und $\Delta\varphi$ gemessen.

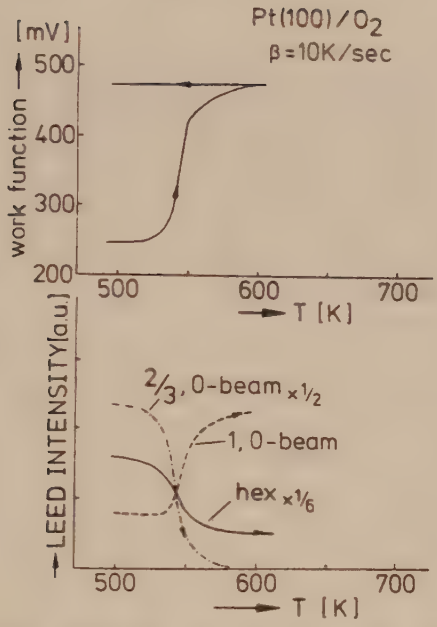


Abb. 2.10 LEED- und $\Delta\varphi$-Messung, der in einem Aufheiz-Abkühl-Zyklus auftretenden Veränderungen der O_2-Adsorbatschicht, die durch Adsorption von O_2 bei 485 K auf die Pt(100) hex-Oberfläche erzeugt wurde.

Die Vorbelegung in dem in Abb. 2.10 dargestellten Experiment erfolgte auf eine bei 920 K getemperte hex-Oberfläche. Die Austrittsarbeit steigt während des Aufheizvorganges bei 540 K in einem scharfen Übergang auf etwa das Doppelte ihres ursprünglichen Wertes und bleibt während des Abkühlvorganges auf diesem Wert stehen. Die LEED-Reflexintensitäten zeigen, daß der $\Delta\varphi$-Anstieg gekoppelt ist mit dem Abbau der komplexen Sauerstoffstruktur. Gleichzeitig beobachtet man eine Intensitätsabnahme der hex-Phase und eine Zunahme der Intensität der Grundgitterreflexe. Die nach Beendigung des Aufheizvorganges erreichte Intensitätsverteilung bleibt auch im Abkühlvorgang erhalten, dessen LEED-Messung in Abb. 2.10 nicht wiedergegeben ist.

Die Korrelation LEED-ΔΦ zeigt, daß der Anstieg der Austrittsarbeit mit einer irreversiblen Strukturumwandlung der Oberfläche verbunden ist, in dessen Verlauf eine offenbar metastabile Adsorbatkonfiguration, die bei der Adsorption entstanden war, sich umbildet in einen stabilen Zustand. Der scharf einsetzende Übergang der Austrittsarbeit und Reflexintensitäten bei 540 K legen nahe, daß hier ein Phasenübergang vorliegt, der mit der Auflösung der Inseln der komplexen Sauerstoffstruktur verbunden ist.

Die metastabile Konfiguration vor der Strukturumwandlung der Oberfläche besteht aus Inseln der mutmaßlich nahezu adsorbatfreien hex-Phase und Inseln der komplexen Sauerstoffstruktur. Im Verlauf des Phasenüberganges lösen sich die Inseln der komplexen Sauerstoffstruktur auf und es findet ein Konzentrationsausgleich zwischen den Gebieten mit hoher und niedriger Θ_{ad}-Konzentration statt, der gleichbedeutend ist mit einer Umverteilung des β_1-Sauerstoffs in den β_2-Zustand. Dieser Vorgang wird als Anstieg der Austrittsarbeit sichtbar. Der gesamte Sauerstoff liegt danach im β_2-Zustand vor, wobei der vorher im β_1-Zustand befindliche Sauerstoff auf Inseln der hex-Phase verteilt wurde und diese in eine 1 x 1-Phase verwandelt.

Aus diesem Aufheizexperiment ergibt sich für die thermodynamische Stabilität der Oberflächenphasen, daß freie hex-Inseln nicht stabil mit Inseln der komplexen Sauerstoffstruktur koexistieren können. Der Phasenübergang, der mit der Auflösung dieser Struktur verbunden ist, ist daher irreversibel. Führt man dasselbe Aufheizexperiment bei höheren Θ_{ad}-Bedeckungsgraden durch, bei denen die hex-Phase bereits verschwunden ist, so beobachtet man mit LEED einen reversiblen Phasenübergang der komplexen Sauerstoffstruktur bei derselben Temperatur, der auch von Norton et al. gefunden wurde /39/.

Die Bildung einer metastabilen Konfiguration bei der O_2-Adsorption, bei der die komplexe Sauerstoffstruktur sich bildet, während gleichzeitig noch Inseln mit der hex-Phase vorhanden sind, läßt sich an Hand der Entwicklung der Reflexintensitäten der entsprechenden Phasen in Abb. 2.7 und Abb. 2.8 verfolgen. Um den Adsorptionsmechanismus zu verstehen, der zur Bildung dieser Inselstrukturen führt, ist es nötig, die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von Sauerstoff vom Bedeckungsgrad der Oberfläche zu betrachten. Dieser ist sehr klein auf der reinen hex-Phase, steigt aber mit der Umwandlung der hex-Phase in eine 1 x 1-Struktur an, die durch eine Sauerstoffbedeckung herbeigeführt wird. Setzt nun bei der O_2-Adsorption die Phasenumwandlung hex $\rightarrow$ 1 x 1 an bestimmten, durch einen hohen Haftkoeffizienten ausgezeichneten Stellen ein, - das sind Oberflächendefekte -, so wird die mit der Phasenumwandlung hex $\rightarrow$ 1 x 1 verbundene Zunahme des Haftkoeffizienten dazu führen, daß an diesen Punkten eine sehr hohe Sauerstoffkonzentration entsteht, während daneben noch nahezu adsorbatfreie hex-Gebiete existieren. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Mobilität der O_{ad}-Atome stark eingeschränkt ist, was der Fall ist, solange man sich unterhalb der Phasenübergangstemperatur von 540 K befindet, bei der sich Inseln mit der komplexen Sauerstoffstruktur aufzulösen beginnen.

Der Temperatureinfluß auf die Entstehung unterschiedlicher metastabiler Konfigurationen und auf die Adsorptionskinetik läßt sich bei der O_2-Adsorption über folgendes Experiment veranschaulichen:

Bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen im Bereich von 445 K bis 540 K wurde Sauerstoff auf die hex-Phase adsorbiert, bis jeweils derselbe Wert der Austrittsarbeit erreicht wurde. Anschließend wurde über $\Delta\varphi$ die thermische Desorption des Adsorbats verfolgt. In Abb. 2.11 sind die entsprechenden Belegungs- und Aufheizkurven dieses Experiments wiedergegeben.

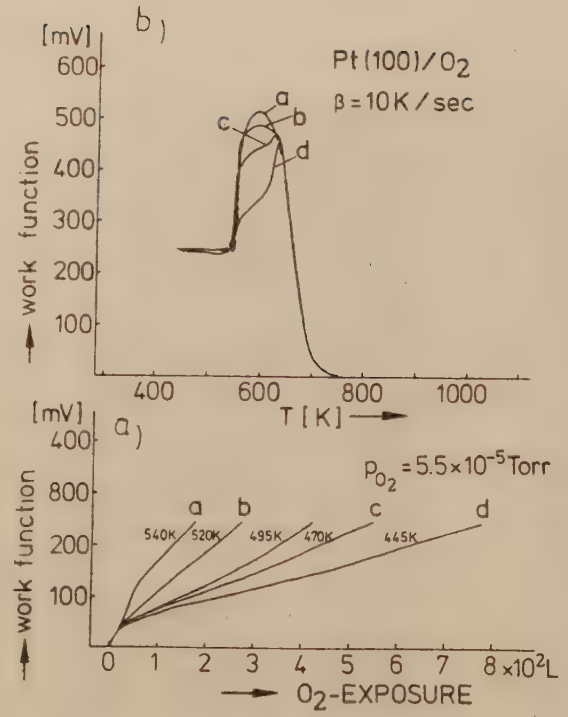


Abb. 2.11 a) Belegung Pt(100)/O_2 bis zu jeweils demselben Wert der Austrittsarbeit, bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen.

b) $\Delta\Phi$-Aufheizkurven zu Vorbelegungen von a)

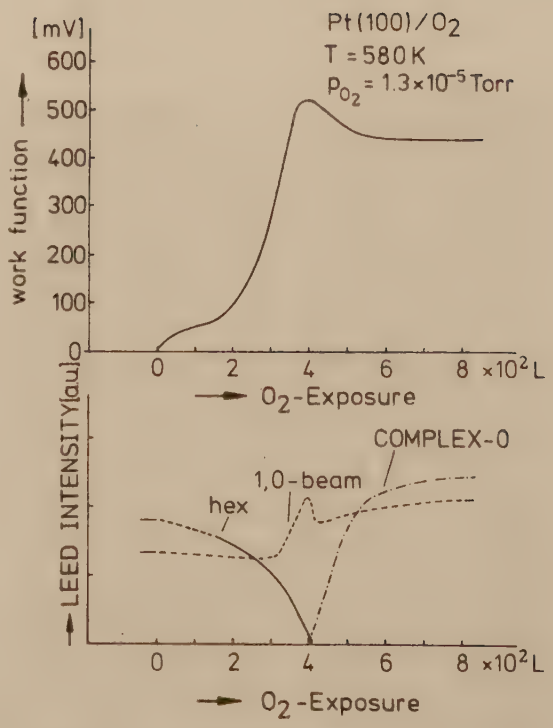


Abb. 2.12 $\Delta\Phi$ und LEED bei O_2-Adsorption auf Pt(100) hex bei T = 580 K

Aus den Belegungskurven ist zu ersehen, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffadsorption sehr stark temperaturabhängig ist und von 445 K auf 540 K auf den 4fachen Wert ansteigt. Die $\Delta\varphi$-Aufheizkurven, die alle vom selben Wert der Austrittsarbeit starten, zeigen durch den $\Delta\varphi$-Anstieg bei 540 K den Phasenübergang in der chemisorbierten Schicht an. Die deutlichen Unterschiede in den Kurvenverläufen demonstrieren, daß bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen unterschiedliche Adsorbatkonfiguration entstehen. Die Austrittsarbeit ist unter diesen Bedingungen kein brauchbares Maß mehr für den Bedeckungsgrad.

2.3.3.2 Adsorption bei Temperaturen oberhalb der Phasenübergangstemperatur

Oberhalb der Phasenübergangstemperatur wird durch die Auflösung von Sauerstoffinseln chemisorbierter Sauerstoff beweglich und man sollte erwarten, daß sich der Verlauf der O_2-Adsorption unter diesen Bedingungen drastisch ändert.
In Abb. 2.12 sind die LEED-Intensitäten und der Verlauf der Austrittsarbeit dargestellt, die in einem bei T = 580 K durchgeführten Adsorptionsexperiment mit der hex-Phase gemessen wurden.
Der Verlauf der $\Delta\varphi$-Belegungskurve weist zwei wesentliche Unterschiede zu den bei 515 K aufgenommenen Belegungskurven auf, die in 2.3.3.1 diskutiert wurden.

1) Die $\Delta\varphi$-Kurve besitzt ein relatives Maximum.

2) Die Änderung der Austrittsarbeit zeigt einen sich beschleunigenden Verlauf der Adsorptionsgeschwindigkeit.

Die Reflexintensitäten zeigen, daß in einem ersten Abschnitt der Adsorption, der bis zum Punkt des $\Delta\varphi$-Maximums geht, die hex-Phase abgebaut wird, wobei ebenfalls eine Geschwindigkeitszunahme dieses Vorganges mit steigender Dosis zu erkennen ist. Im $\Delta\varphi$-Maximum

selbst tritt als Übergangsphase der Adsorption eine 1 x 1-Struktur auf, die zu einem Intensitätsanstieg des 1,0-Reflexes führt. In einem zweiten Abschnitt der Adsorption, in dessen Verlauf die Austrittsarbeit absinkt, wird die komplexe Sauerstoffstruktur gebildet.

Im Unterschied zu den Adsorbatstrukturen, die man unterhalb der Phasenübergangstemperatur erhält, tritt hier an keiner Stelle die komplexe Sauerstoffstruktur gemeinsam mit der hex-Phase auf. In Übereinstimmung mit den beobachteten LEED-Strukturen läßt sich aus dem Verlauf der Austrittsarbeit entnehmen, daß in dem ersten Adsorptionsabschnitt bis zum Erreichen des $\Delta\varphi$-Maximums der β_2-Zustand aufgefüllt wird, und im 2. Abschnitt oberhalb des $\Delta\varphi$-Maximums die Besetzung des β_1-Zustandes stattfindet.
Die Besetzung der Adsorptionszustände erfolgt also oberhalb der Phasenübergangstemperatur sequentiell, während unterhalb dieser Temperatur die Besetzung der Zustände nicht sequentiell ablief. Die Ursache für das geänderte Adsorptionsverhalten besteht darin, daß sich oberhalb der Phasenübergangstemperatur keine stabilen Inseln mit der komplexen Sauerstoffstruktur (= β_1) bilden können solange nicht die gesamte hex-Phase in eine 1 x 1-Struktur (= β_2) umgewandelt wurde. Dies entspricht offenbar einer Strukturumwandlung der Oberfläche in Reihenfolge der bedeckungsgradabhängigen, thermodynamischen Stabilität der verschiedenen Oberflächenphasen.

Differenziert man die in Abb. 2.12 dargestellte Belegungskurve nach der Dosis, so erhält man den bedeckungsgradabhängigen Haftkoeffizienten der dissoziativen Sauerstoffadsorption, dessen Werte in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit in Abb. 2.13 wiedergegeben sind. Die Differentation wurde bis zum $\Delta\varphi$-Maximum in Abb. 2.12 ausgeführt, da die Voraussetzung dieser Auswertung, daß die Austrittsarbeit proportional dem Bedeckungsgrad ist, spätestens an diesem Punkt nicht mehr erfüllt ist.

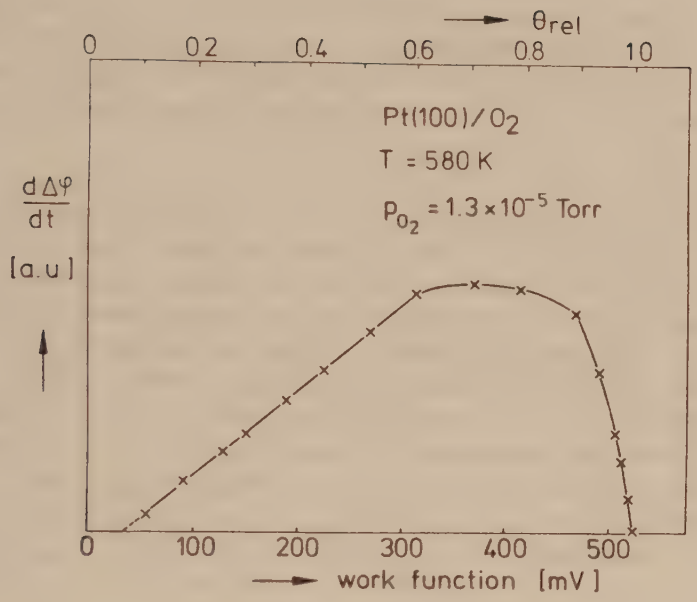


Abb. 2.13 Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung der Oberfläche. Aufgetragen ist die nach der O_2-Dosis differenzierte Austrittsarbeit des in Abb. 2.12 dargestellten Adsorptionsexperimentes.

Als Abszisse des Haftkoeffizienten ist auch die auf den Maximalwert der Austrittsarbeit normierte Austrittsarbeit aufgetragen, die als θ_{rel} bezeichnet wird und unter der Voraussetzung einer sequentiellen Besetzung der Adsorptionszustände gleich dem Besetzungsgrad des β_2-Zustandes ist, wobei für den vollbelegten β_2-Zustand $\theta_{rel} = 1$ gilt.
Der Haftkoeffizient nimmt über einen weiten Bereich linear mit der Austrittsarbeit bzw. θ_{rel} zu und erreicht ein breites Maximum oberhalb $\theta_{rel} = 0.6$, in dem er gleich $s_{max} = 2.8 \times 10^{-3}$ ist. Der Abfall des Haftkoeffizienten jenseits des Maximums kann sowohl

von einer langsamer werdenden Adsorptionskinetik als auch von der beginnenden Besetzung des β_1-Zustandes herrühren, mit der die Austrittsarbeit dann kein Maß mehr für den Bedeckungsgrad darstellt und die aus ihr berechneten Haftkoeffizienten irreal werden.

Ein Anstieg der Adsorptionsgeschwindigkeit mit dem Bedeckungsgrad ist ein für ein normales Adsorptionssystem ungewöhnliches Verhalten, denn normalerweise nimmt die Geschwindigkeit der Adsorption mit der geringeren Zahl der freien Adsorptionsplätze bei zunehmendem Bedeckungsgrad ab. Bei der Sauerstoff-Adsorption auf die hex-Phase von Pt(100) erklärt sich dieses ungewöhnliche Verhalten mit dem Anstieg des Haftkoeffizienten bei der durch O_2-Adsorption induzierten Phasenumwandlung hex $\longrightarrow$ 1 x 1. Setzt man den Haftkoeffizienten der gesamten Oberfläche s_{ges} aus den Haftkoeffizienten der hex-Phase s_{hex} und der 1 x 1 - Phase $s_{1 \times 1}$ mit dem entsprechenden Flächenanteilen dieser Phasen, θ'_{hex} und $\theta'_{1 \times 1}$, multipliziert zusammen, so ergibt sich:

Gl.2.6 $$s_{ges} = s_{1 \times 1} \cdot \theta'_{1 \times 1} + s_{hex} \cdot \theta'_{hex}$$

Da $s_{1 \times 1} \gg s_{hex}$ ist und der Flächenanteil der 1 x 1-Struktur $\theta_{1 \times 1}$ dem Besetzungsgrad des β_2-Zustandes θ_{rel} gleichgesetzt werden kann, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen θ_{rel} und dem Haftkoeffizienten s_{ges}, der den in Abb. 2.13 gefundenen Verlauf des Haftkoeffizienten erklärt.

Der Einfluß des Phasenüberganges in der O_{ad}-Schicht auf die Kinetik der Sauerstoffadsorption ist an den in Abb. 2.14 dargestellten, bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen erhaltenen Belegungskurven ersichtlich.
Die hex-Phase wurde in diesen Adsorptionsexperimenten präpariert, indem bei der Adsorptionstemperatur die mit Sauerstoff belegte Oberfläche CO ausgesetzt wurde. Damit sollte die hex-Phase unter

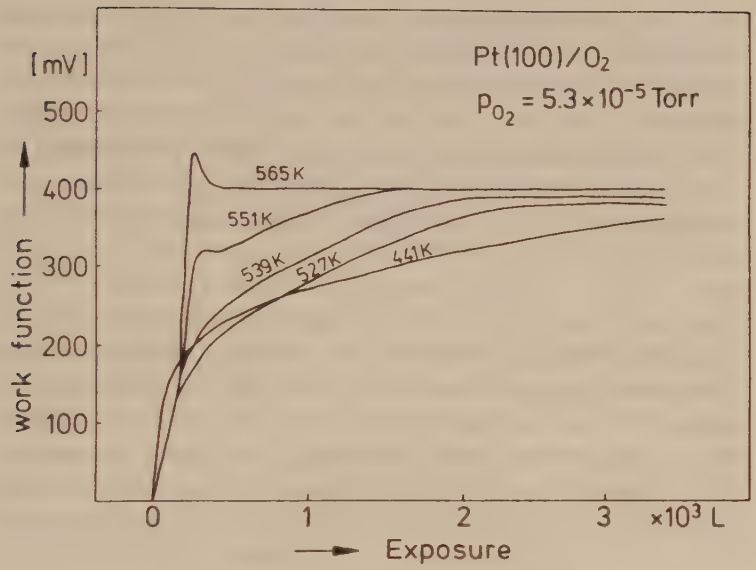


Abb. 2.14 $\Delta\varphi$-Verlauf der Sauerstoffadsorption der Pt(100)hex-Oberfläche bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen.

vergleichbaren Bedingungen wie in den kinetischen Oszillationen erzeugt werden, um die hier erhaltenen Ergebnisse auf die Verhältnisse der kinetischen Oszillationen übertragen zu können.

Der hohe Anfangsanstieg der $\Delta\varphi$-Kurven ist dem hohen Defektanteil der unter diesen Bedingungen präparierten hex-Phase zuzuschreiben. Die bei 441 K aufgenommene Adsorptionskurve zeigt dabei einen wesentlich steiler verlaufenden Anfangsanstieg als die anderen Meßkurven. Dies ist vermutlich auf die Tatsache zurückzuführen, daß die Phasenumwandlung 1 x 1 → hex bei 441 K sehr langsam verläuft und bei der Reaktion von O_{ad} mit CO_{ad} ein Rest an 1 x 1-Struktur verblieb, der den hohen Anfangshaftkoeffizienten verursacht.

Vergleicht man die bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen erhaltenen $\Delta\varphi$-Kurven miteinander, so sieht man, daß sich oberhalb der Phasenübergangstemperatur von 540 K die Adsorptionsgeschwindigkeit um ein Mehrfaches erhöht. Die Erhöhung der Adsorptionsgeschwindigkeit für $T > 540$ K kann auf die größere Mobilität der O_{ad} -Teilchen oberhalb der Phasenübergangstemperatur von 540 K zurückgeführt werden, die den Verlauf der Phasenumwandlung hex → 1 x 1 beschleunigt.

2.4 LEED-Strukturen

Bei der Adsorption von Sauerstoff auf Pt(100) treten eine Reihe geordneter Adsorbatstrukturen auf, die mit LEED zu beobachten sind. Es entstehen, je nachdem ob auf die hex-Phase oder die 1 x 1-Phase adsorbiert wird, unterschiedliche Strukturen. Bei den Angaben, welche Phasen bei der O_2-Adsorption auf die Pt(100)-hex-Oberfläche entstehen, differieren die Beobachtungen verschiedener Autoren in einigen Punkten.

Von Norton et al. /39/ wurden bei der O_2-Adsorption auf die hex-Phase zwei Sauerstoffstrukturen beobachtet, die 3 x 1-Struktur und die sogenannte komplexe Sauerstoffstruktur, die von ihnen mit RBS und NMA charakterisiert wurden. Als Bedeckungsgrad ergab sich für erstere θ_o = 0,44, für letztere θ_o = 0.62. Die 3 x 1-Struktur wurde von BMK nicht gefunden /38/, dafür eine weitere Struktur, die 3 x 12-Struktur, der sie aber keinen Bedeckungsgrad zuordnen konnten. Die Bildungsbedingungen dieser Phase wurden mit der teilweisen Desorption des β_2-Zustandes durch unvollständiges Aufheizen und Wiederabkühlen oder mit Sauerstoff-Belegung bei 600 K bis 615 K angegeben.

Pirug et al. /76/ konnten durch NO-Adsorption und Reduktion mit Wasserstoff eine metastabile reine Pt(100)-1 x 1-Phase erzeugen, auf der sie bei Raumtemperatur Sauerstoff adsorbierten. Die mit O_{ad} gesättigte Fläche, deren Bedeckungsgrad über Photoemissionsmessungen des O1S-Signals zu θ_{ad} = 0.35 bestimmt wurde, zeigte im LEED-Bild eine 5 x 1-Struktur; durch teilweise Reaktion des Sauerstoffs mit Wasserstoff konnte die 5 x 1-Struktur in eine 2 x 1-Struktur verwendet werden.

In den hier durchgeführten Experimenten wurden LEED-Beobachtungen der O_2-Adsorption auf Pt(100) an zwei Pt(100)-Kristallen gemacht: der auf 1/2° genau orientierten Oberfläche und auf einem in /11/-Richtung um ca. 4° fehlorientierten, facettierten Pt(100)-Kristall.

Auf der facettierten Oberfläche wurde bei Sättigung mit O_{ad} eine 3 x 1-Struktur beobachtet, bei Bedingungen unter denen teilweise Desorption des β_1-Zustandes stattfindet, trat die 3 x 12-Struktur auf. Die komplexe Sauerstoffstruktur wurde auf der facettierten Oberfläche nicht gefunden, während umgekehrt bei der O_2-Adsorption auf die genau orientierte Pt(100)-Oberfläche bei Temperaturen oberhalb 450 K immer die komplexe Sauerstoffstruktur erhalten wurde.

Die 5 x 1- und die 2 x 1-Struktur tauchten in der Reaktion von präadsorbiertem Sauerstoff mit CO als Zwischenphasen der Reaktion bei Temperaturen um 400 K bzw. bei Raumtemperatur auf (s. 3.2). Wurde auf die fast reine 1 x 1-Oberfläche Sauerstoff adsorbiert und die Temperatur während des Adsorptionsvorganges von Raumtemperatur bis 500 K allmählich erhöht, so entstand erst die 5 x 1-Struktur, die bei ca. 400 K in die 3 x 1-Phase überging. Bei weiterer Temperaturerhöhung spalteten oberhalb 400 K die 1/3-Reflexe kontinuierlich auf und es entwickelten sich die Satellitenreflexe der komplexen Sauerstoffstruktur.

Unterschiede in der O_2-Adsorption zwischen der hex- und der 1 x 1-Struktur bestehen in der Entwicklung geordneter Adsorbatphasen bei kleinen Bedeckungsgraden, die bei der 1 x 1-Oberfläche verschiedene Zwischenstufen wie die 2 x 1- und 5 x 1-Phase aufweist, während bei der Adsorption auf die hex-Oberfläche bei $T < 540$ K sich sofort die 3 x 1 bzw. komplexe Sauerstoffstrukur bildet. Die Unterschiede können auf den Mechanismus der Sauerstoffadsorption auf der hex-Oberfläche zurückgeführt werden, der die Entstehung hoher lokaler Sauerstoffkonzentrationen begünstigt.

Die Sauerstoffadsorbatphasen bei hohen Bedeckungsgraden der Oberfläche ($\theta_O \approx 0.4$), die 3 x 1-, 3 x 12- und die komplexe Sauerstoffstruktur, weisen als gemeinsames Strukturmerkmal eine 3er-Periodizität auf. Auf Grund der unterschiedlichen experimentellen Beobach-

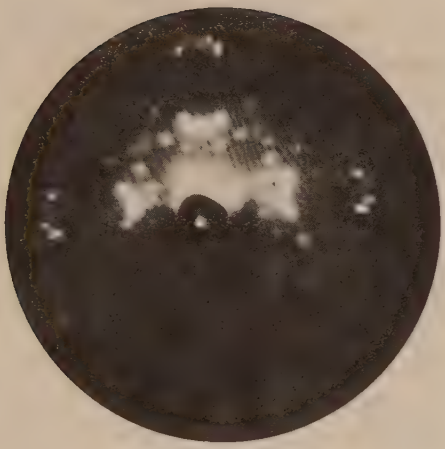


Abb. 2.15 a

Abb. 2.15 b

Abb. 2.15 LEED-Aufnahmen der komplexen Sauerstoffstruktur bei a) E = 24 eV und b) E = 48 eV.

tungen muß man annehmen, daß offenbar schon kleine Unterschiede in den Bildungsbedingungen, die in der Existenz von Oberflächendefekten liegen können, die Präferenz einer bestimmten Struktur verursachen.

Abb.2.16 zeigt zwei Aufnahmen des LEED-Beugungsbildes der sogenannten komplexen Sauerstoffstruktur. Um die 1/3-Position herum sind sichelförmig deutlich getrennte Reflexe angeordnet, daneben treten noch eine Anzahl weiterer Satellitenreflexe mit kleinerer Intensität auf.
Ein Beugungsbild mit um die 1/2, 1/2-Positionen ringförmig orientierten Satellitenreflexen wurde bei der Adsorption von Blei auf eine Kupfer(001)-Fläche beobachtet und dort mit regelmäßig angeordneten Antiphasendomänen erklärt /96/. Die kinematische Behandlung einer solchen Struktur führt zur Aufspaltung der ungeradzahlig indizierten Reflexe in symmetrische Satelliten, deren Intensität mit wachsendem Abstand vom ursprünglichen Reflexort rasch abfällt.

Zur Erklärung des Beugungsbildes der komplexen Sauerstoffstruktur auf Pt(100) wurde von Dr. Moritz /97/ ein Versetzungsmodell angegeben, in dem schräg zu den Grundgittervektoren verlaufende Versetzungslinien eine zusätzliche Periodizität erzeugen. In Abb.2.16a ist ein Domänenmodell mit den gestrichelt eingezeichneten Versetzungslinien dargestellt, dessen kinematische Analyse das in Abb. 2.16b abgebildete Reflexmuster ergibt. Die Überlagerung der vier möglichen symmetrischen Domänenorientierungen führt zu dem in Abb. 2.16c dargestellten Beugungsbild, das die intensiveren der im Beugungsbild gefundenen Reflexe wiedergibt und die sichelförmige Satellitenstruktur reproduziert.
Die in Abb.2.16a abgebildete Struktur ist aus einzelnen 3 x 1-Domänen aufgebaut, deren regelmäßige Abfolge in /01/-Richtung nach ca. 8 - 10 Gitterkonstanten durch eine Versetzungslinie unterbrochen wird. Der zusätzliche Sauerstoff, der in der komplexen Sauerstoffstruktur gegenüber der 3 x 1-Struktur untergebracht werden

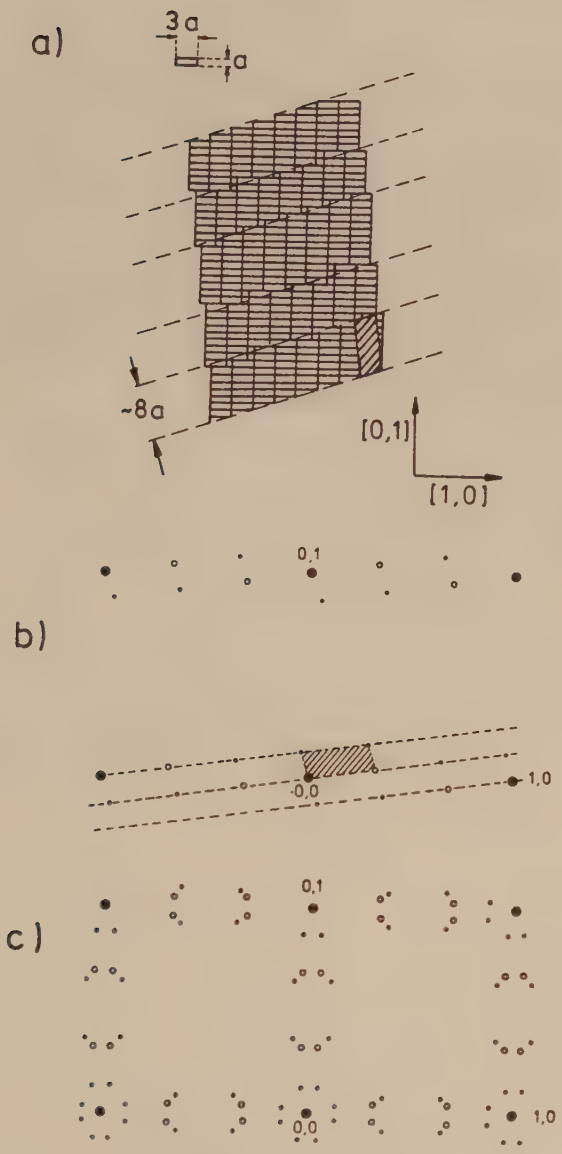


Abb. 2.16 Erklärung des Beugungsbildes der komplexen Sauerstoffstruktur über ein Versetzungsmodell.
a) Anordnung von gegeneinander versetzten 3 x 1-Domänen, die das in b) angegebene Beugungsbild liefert.
b) Beugungsbild zu a)
c) Beugungsbild aus der Überlagerung von vier symmetrieäquivalenten Domänenorientierungen.

muß, ist vermutlich entlang den Versetzungslinien konzentriert. Der physikalische Grund für die Entstehung einer solchen Struktur liegt in Spannungen der Oberfläche, die mit wachsendem Bedeckungsgrad von Sauerstoff zunehmen und über die Bildung von Versetzungslinien herabgesetzt werden können.

Die im Beugungsbild der komplexen Sauerstoffstruktur dicht bei den Grundgitterreflexen liegenden Satelliten werden mit dem hier gezeigten Modell nicht erklärt. Hierzu wäre eine zweite Reihe von Versetzungslinien notwendig, die quer zu den bereits eingezeichneten Versetzungslinien verlaufen.

2.5 Zusammenfassung

Im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht Pt(100)/O_2 beobachtet man einen adsorbatinduzierten Phasenübergang 1 x 1⇌hex des Substratgitters, der auf die unterschiedlichen Adsorptionsenergien von Sauerstoff auf der 1 x 1- und hex-Phase zurückgeführt werden kann. Aus der Auswertung der Isosteren wurden als Adsorptionsenergie von Sauerstoff ein Betrag von 61 Kcal/mol für die 1 x 1-Phase und 36 Kcal/mol für die hex-Phase gefunden.

Bei der Untersuchung der Adsorptionskinetik der hex-Phase zeigte sich eine starke Zunahme der Adsorptionsgeschwindigkeit mit der Erhöhung der Defektkonzentration der Oberfläche, insbesondere konnten die unterschiedlichen Adsorptionskinetiken der hex- und hex R0.7°-Phase auf diese Ursache zurückgeführt werden.

Die starke Temperaturabhängigkeit der O_2-Adsorptionskinetik der hex-Phase fand eine Erklärung im Auftreten eines Phasenüberganges in der chemisorbierten O_{ad}-Schicht bei 540 K, der eine erhöhte Mobilität der O_{ad}-Teilchen bei $T > 540$ K bewirkt.

3. Die Reaktion von präadsorbierten Sauerstoff mit CO

3.1 Einleitung

Die von Oberflächen der VIII. Übergangsmetallgruppe katalysierte Oxydation von CO zu CO_2 kann als die am besten untersuchte Reaktion der heterogenen Katalyse überhaupt angesehen werden. Dank ihrer praktischen Bedeutung, die sie als Abgasentgiftungsverfahren im Rahmen der Umweltproblematik erlangt hat, und ihrer Rolle als Modellreaktion zum Verständnis der Grundlagen der heterogenen Katalyse wurden zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen angestellt, um den Ablauf dieser Reaktion so weit als möglich aufzuklären. Eine Zusammenfassung des momentanen Kenntnisstandes findet sich in Review-Artikeln von Engel und Ertl /49, 60/.

Für den Reaktionsmechanismus der katalytischen CO-Oxydation wurden zwei Wege vorgeschlagen, die in der Literatur mit Langmuir-Hinshelwood (LH) und Eley-Rideal-Mechanismus (ER) bezeichnet wurden. Beim ER-Mechanismus, der in älteren Arbeiten favorisiert wurde, kann das CO-Molekül aus der Gasphase oder einem schwach gebundenen Precursor-Zustand kommend mit einem chemisorbierten O-Atom auf der Oberfläche reagieren, während der LH-Mechanismus eine starke, chemisorptive Bindung beider Reaktionspartner auf der Oberfläche als Voraussetzung für das Zustandekommen der Reaktion vorsieht. Eine Reihe von Untersuchungen mit Isotopenaustausch- und modulierten Molekularstrahltechniken /50, 61, 62/ in den letzten Jahren erbrachten eine eindeutige Entscheidung zu Gunsten des LH-Mechanismus. Danach spielt der ER-Mechanismus - wenn überhaupt - nur eine vernachlässigbare Rolle bei der CO_2-Produktion.

Die Einzelschritte als LH-Mechanismuses stellen sich wie folgt dar:

$$CO + * \rightarrow CO_{ad}$$

$$1/2\ O_2 + * \rightarrow O_{ad}$$

$$O_{ad} + CO_{ad} \rightarrow CO_2 + 2*$$

Beide Reaktionspartner werden zunächst in einem Adsorptionsschritt chemisorptiv gebunden und reagieren dann auf der Oberfläche zu CO_2. Das entstehende CO_2 besitzt nur eine geringe Adsorptionsenergie von wenigen Kcal/mol und desorbiert sofort.

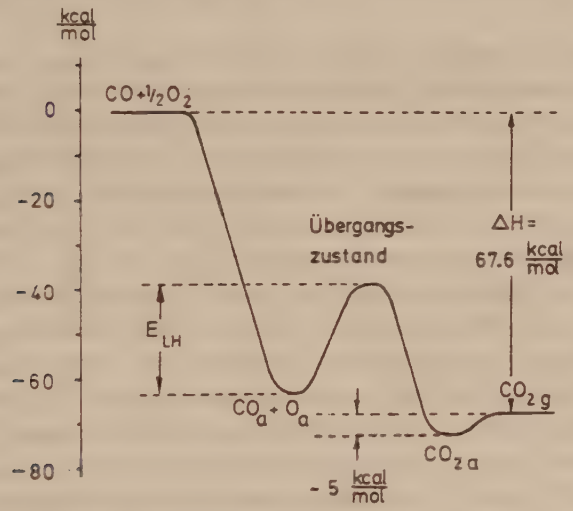


Abb. 3.1 Energiediagramm der katalytischen CO-Oxydation (Ref. 50 entnommen).

In Abb. 3.1 sind in einem Potentialenergiediagramm die Einzelschritte der katalytischen CO-Oxidation auf einer Platinoberfläche veranschaulicht. Bei der Reaktion von gasförmigem Sauerstoff und CO zu CO_2 wird eine Enthalpiedifferenz von 67,6 Kcal pro Mol gebildetes CO_2 frei. In der heterogen katalysierten Reaktion wird der größte Teil dieses Betrages in Form von Adsorptionswärme frei und nur ein kleiner Anteil wird in der eigentlichen Oberflächenreaktion umgesetzt. Für die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion E^*_{LH} wurden für den Fall kleiner Bedeckungen von CO_{ad} und O_{ad} auf Pt (111) ein Betrag von 24 Kcal/mol bestimmt /50/.

Die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion nimmt ab für höhere Bedeckungsgrade von CO_{ad} und O_{ad}. Messungen unter diesen Bedingungen erbrachten Werte zwischen 5 und 15 Kcal/mol. Für die Abnahme der Aktivierungsenergie werden repulsive Wechselwirkungen zwischen CO_{ad} und O_{ad} verantwortlich gemacht, die in Abb. 3.1 eine Anhebung des (CO_{ad} + O_{ad})-Niveaus herbeiführen und zu einer Herabsenkung der zu überwindenden Energiebarriere führen.

Repulsive Wechselwirkungen zwischen CO_{ad} und O_{ad} stützen sich auf experimentelle Beobachtungen eines Shifts der Ionisierungsenergien der CO-Valenzzustände, der bei Koadsorption von CO_{ad} und und O_{ad} auf Pd (111) beobachtet wurde /56/ und auf eine Erhöhung der CO-Streckfrequenz, die bei Koadsorption von CO_{ad} und O_{ad} auf Ru (0001) gemessen wurde /63/. Zur Erklärung dieser Effekte wurde die elektronenanziehende Wirkung von O_{ad} herangezogen, die den Elektronentransfer vom Metall zu einem in Nachbarschaft von O_{ad} adsorbierten CO-Molekül verringert, wodurch die Metall-CO-Bindung gelockert wird. Die Reduzierung der Metall -2 π^* -CO-Rückbindung durch elektronegative Liganden ist ein wohlbekannter Effekt aus der Chemie der Carbonyl-Komplexe /64/, der die Entstehung einer Energiebarriere bei der Abstandsverringerung von CO_{ad} und O_{ad} im Energiediagramm von Abb. 3.1 erklärt.
Für die Geometrie des aktivierten Komplexes im Übergangszustand wird eine Anordnung des C-Atoms mit den beiden Sauerstoffatomen angenommen, bei der der Bindungswinkel zwischen 90° und 180° liegt. Im entstehenden CO_2-Molekül beträgt dieser Winkel genau 180°. Zu Beginn der Oberflächenreaktion liegt er bei ca. 90°, so daß für die Bildung von CO_2 im Übergangszustand eine Annäherung an den 180°-Bindungswinkel stattgefunden haben muß.
Flugzeitmessungen und IR-Emissionsspektroskopie /65-67/ zeigten, daß das bei der Oberflächenreaktion entstandene CO_2-Molekül vibratorisch angeregt und mit einem Translationsenergieüberschuß von ca. 7 Kcal/mol die Oberfläche verläßt.
Während der Mechanismus der Oberflächenreaktion sehr gut verstanden ist, ist die Beschreibung der Kinetik in Abhängigkeit von den Partialdrucken der beteiligten Gase und der Oberflächentemperatur weitaus komplexer und hängt sehr stark von den Reaktionsbe-

dingungen ab.

Nimmt man die statistische Verteilung beider Reaktionspartner O_{ad} und CO_{ad} auf der Oberfläche an, so läßt sich die Reaktionsrate als Kinetik 2. Ordnung anschreiben.

Gl. 3.1 $$\frac{d\,CO_2}{dt} = r = K\,|O_{ad}| \cdot |CO_{ad}|$$

Dieser Ausdruck beschreibt die tatsächliche Reaktionskinetik schlecht, da im Realfall Inselbindung der Reaktanten auftritt, die sowohl den Anteil der momentanen reaktionsfähigen Teilchen begrenzt, als auch über die Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen die Höhe der Aktivierungsbarriere in Abb. 3.1 verändert.

Prozesse der Inselbildung und der Entstehung verschiedener geordneter Adsorbatphasen in Abhängigkeit von Temperatur und Bedeckungsgrad konnten für einzelne Adsorbate in Phasendiagrammen zusammengefaßt werden und über die Annahme von paarweisen oder komplizierteren Wechselwirkungen zwischen den Adteilchen erklärt bzw. mit Methoden der statistischen Thermodynamik auch rechnerisch erfaßt werden /73/. Bei der Adsorption von CO und Sauerstoff auf Pd- und Pt-Einkristalloberflächen konnte die Ausbildung von geordneten Adsorbatphasen sowohl bei Adsorption eines Reaktanten als auch bei Koadsorption von beiden mit Hilfe von LEED beobachtet werden. Eine ausführliche Studie der Koadsorption von CO und O_2 auf Pd (111) mit Hilfe von LEED, TDS und UPS wurde von Conrad et al. /56/ durchgeführt, wobei sowohl die Ausbildung getrennter Inseln von O_{ad} und CO_{ad} (kompetetive Adsorption) als auch die Entstehung von aus beiden Reaktionspartnern aufgebauten Inselstrukturen (kooperative Adsorption) mit LEED nachgewiesen wurde. Die Existenz repulsiver Wechselwirkungen, die die Aktivierungsbarriere der Oberflächenreaktion herabsetzen, zeigte sich in CO_2-Desorptionsspektren in einer Verschiebung des Desorptionspeaks zu niedrigeren Temperaturen, wenn höhere Dosen von O_2 und CO präadsorbiert wurden.

Shigeishi und King /54/ untersuchten die CO-Oxidation auf Pt(111) über die Infrarot-Reflexionsspektroskopie und schlossen, daß sich die Oberflächenreaktion bei präadsorbierten CO und O_2 von

der Gasphase an den Inselgrenzen zwischen wachsenden Sauerstoffinseln und schrumpfenden CO-Inseln abspielt. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen gelangten Norton et al. /59/, die die Oxidation von adsorbiertem CO über die Messung der Austrittsarbeit verfolgten.

Gland und Kollin /52/ adsorbierten bei 100 K Sauerstoff und CO in verschiedenen Dosen auf eine Pt(111)-Oberfläche und untersuchten die Oberflächenreaktion, indem sie in TD-Spektren die Desorption von CO, O_2 und CO_2 gleichzeitig verfolgten. Aus ihren Messungen, bei denen sie neben der CO_2-Desorption auch die Desorption von unvollständig reagiertem CO und O_2 fanden, schlossen sie ebenfalls auf einen Inselmechanismus der Oberflächenreaktion, bei dem die Reaktion auf die Region der Inselränder beschränkt ist.
Die Reaktion von CO und O_2 auf einer Pt(100)-Oberfläche wurde von Barteau et al. /3/ massenspektrometrisch gemessen, indem sie jeweils einen Reaktionspartner präadsorbierten und einem konstanten Partialdruck des anderen Reaktionspartners bei verschiedenen Temperaturen aussetzten. Sie nahmen an, daß die Reaktion an den Inselrändern von chemisorbiertem Sauerstoff abläuft und versuchten die zeitliche Entwicklung der CO_2-Rate über einen analytischen Ausdruck abzuleiten, indem die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Inselumfang ist /51, 58/. Von Behm et al. /55/ wurde die Reaktion von präadsorbierten O_2 bzw. CO auf Pt(100) bei 350 K mit gasförmigen O_2 bzw. CO über die Messung der LEED-Reflexintensitäten der O- und CO-Adsorbatstrukturen verfolgt. Sie erhielten unterschiedliche Resultate, je nachdem, ob sie von präadsorbiertem CO oder O_2 starteten, die sie mit einer von der lokalen Adsorbatstruktur abhängigen Höhe der Aktivierungsbarriere erklärten.
Bei der Untersuchung der CO_2-Produktionsrate in Abhängigkeit von den Partialdrucken von CO und O_2 sind neben der Oberflächenreaktion die Adsorptions- und Desorptionskinetik von CO und O_2 und ihre Beeinflussung durch die auf der Oberfläche vorliegende Adsorbatbedeckung zu betrachten. Für die Adsorption von CO wurde auf Pt(111) keine starke Beeinflussung der Kinetik durch die Menge an chemisorbiertem Sauerstoff festgestellt /50, 52/, während umgekehrt chemisorbiertes CO die O_2-Adsorption inhibieren kann.

Für den Effekt der Inhibierung wird die Tatsache verantwortlich gemacht, daß die dissoziative Chemisorption von Sauerstoff mehrere freie benachbarte Adsorptionsplätze benötigt, die beim Vorliegen einer dichten Schicht von chemisorbierten CO-Molekülen nicht mehr verfügbar sind.

Molekularstrahlmessungen zeigten, daß über einer sauerstoffbedeckten Pt(111)-Oberfläche CO in einem schwach gebundenen Precursor-Zustand eingefangen wird, dessen Existenz für die mit steigender Temperatur abnehmende Reaktionswahrscheinlichkeit verantwortlich gemacht wurde /50/.

Neben Adsorptions- und Desorptionsprozessen sind für die Oberflächenreaktion noch Transportprozesse bedeutsam, die die reagierenden Teilchen über Diffusionsvorgänge zueinander bringen. Direkte Messungen der Beweglichkeit von Sauerstoffatomen auf Platin-Oberflächen mit dem Feldemissionsmikroskop zeigten, daß chemisorbierter Sauerstoff erst oberhalb 450 K mobil wird /68/. Im Gegensatz dazu ist die Aktivierungsbarriere für die Oberflächendiffusion von CO wesentlich geringer. Molekularstrahlmessungen auf Pt(111) ergaben einen Wert von 7 Kcal/mol /74/. Man wird also im wesentlichen von der Vorstellung einer nahezu unbeweglichen Sauerstoffmatrix ausgehen können, die mit CO von quasi - gasförmiger Beweglichkeit auf der Oberfläche reagiert.

Zu Beginn dieser Arbeit lagen über die Kinetik und den Mechanismus der CO-Oxydation auf Pt(100) nur wenige Informationen vor /51/, die es notwendig machten zunächst entsprechende, für das Verständnis der kinetischen Oszillationen wichtige, Untersuchungen durchzuführen.

Die Oberflächenreaktion von auf Pt(100) präadsorbiertem Sauerstoff mit gasförmigen CO wurde mit zwei Techniken studiert, die sich in ihrer Aussage ergänzen: die Messung der Austrittsarbeit der Oberfläche und die Messung der LEED-Reflexintensitäten der geordneten Adsorbatstrukturen von O_{ad} und CO_{ad}.

Über die Austrittsarbeit läßt sich der zeitliche Verlauf der auf der Oberfläche befindlichen Menge an Adsorbat verfolgen, wobei als besonderer Vorteil dieser Methode ins Gewicht fällt, daß sie im Gegensatz zu Oberflächenanalysenmethoden wie AES, absolut zerstörungsfrei arbeitet und die adsorbierten Atome und

Moleküle unbeeinflußt läßt.
Bei den LEED-Messungen macht man sich die Tatsache zunutze, daß sowohl CO als auch Sauerstoff auf Pt(100) geordnete Adsorbatstrukturen erzeugen. Die Intensität der von ihnen erzeugten Überstrukturreflexe kann man als Maß für die Menge von geordnetem Adsorbat hernehmen. Die Auswertung der Reflexprofile liefert dabei zusätzliche Informationen über die mittlere Inselgröße der entsprechenden Adsorbatstruktur. Die untersuchte Pt(100)-Oberfläche weist als Besonderheit gegenüber anderen Platinoberflächen einen Phasenübergang des Substratgitters auf, das im adsorbatfreien Zustand oberhalb 400 K in eine quasi-hexagonale Anordnung der Oberflächenatome relaxiert. Das Auftreten des Phasenüberganges bei der CO-Oxydation war von besonderem Interesse im Hinblick auf die Erklärung der gefundenen kinetischen Oszillationen auf Pt(100) und konnte ebenfalls über die Messung der Überstrukturreflexe der sogenannten hex-Phase verfolgt werden.

3.2 Experimentelle Prozedur

Die Oberflächenreaktion zwischen präadsorbiertem Sauerstoff auf Pt(100) und gasförmigen CO wurde im Temperaturbereich zwischen 135 K und 620 K untersucht. Die Pt(100)-Oberfläche wurde durch Hochheizen in 5×10^{-5} Torr Sauerstoff bis 670 K mit Sauerstoff gesättigt. Das LEED-Bild zeigte dann die scharfen Reflexe der sogenannten komplexen Sauerstoffstruktur.
Um eine Korrelation der LEED- und $\Delta\varphi$-Daten in zuverlässiger Weise zu ermöglichen, wurde in bereits beschriebener Weise verfahren, in der dasselbe Experiment unter konstant gehaltenen Bedingungen vor dem LEED-Schirm und in der $\Delta\varphi$-Position wiederholt wird. Die Messung der LEED-Intensitäten geschah wie bei den Sauerstoffmessungen bei einer Strahlenergie von 48 eV.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Messungen oberhalb Raumtemperatur

3.3.1.1 $\Delta\varphi$-Messungen

In Abb. 3.2 ist für verschiedene Temperaturen zwischen 423 K und 623 K der Verlauf der Austrittsarbeit einer mit O_{ad} gesättigten Pt(100)-Oberfläche wiedergegeben, die 2 x 10^{-7} Torr CO ausgesetzt wurde. Die Änderung der Austrittsarbeit resultiert aus dem Abbau der Oberflächenbedeckung von Sauerstoff durch die LH-Reaktion mit adsorbierendem CO, wobei ursprünglich zwei Zustände (β_1- und β_2-Sauerstoff) mit entgegengesetztem Dipolmoment auf der Oberfläche vorliegen. Der anfängliche Anstieg der Austrittsarbeit ist auf die größere Reaktionsfähigkeit von β_1-Sauerstoff zurückzuführen, der zu Beginn der Reaktion bevorzugt gegenüber dem β_2-Sauerstoff entfernt wird. Nach dem Durchlaufen des $\Delta\varphi$-Maximums wird in einem linearen Teil der $\Delta\varphi$-Kurve überwiegend β_2-Sauerstoff abgebaut, der ein positives Dipolmoment besitzt. Ab einem $\Delta\varphi$-Wert von ca. 150 mV beginnt sich der $\Delta\varphi$-Abfall abzuflachen und der lineare Teil der $\Delta\varphi$-Kurve geht in einem gekrümmten Abschnitt in das $\Delta\varphi$-Niveau der freien hex-Phase über für Probentemperaturen, die größer als 473 K sind. Aus dem Vergleich mit den in Abschnitt 4.4.4 diskutierten Messungen geht hervor, daß in diesem Teil des $\Delta\varphi$-Verlaufs der an Defekten gebundene β_3-Sauerstoff reagiert, der reaktionsträger als der β_1- und β_2-Sauerstoff ist und daher zuletzt entfernt wird.

Vergleicht man die für verschiedene Temperaturen gemessenen $\Delta\varphi$-Kurven, so fällt die bei einer Probentemperatur von 623 K durchgeführte Messung auf Grund ihres bei einer wesentlich kleineren CO-Dosis erscheinenden $\Delta\varphi$-Maximums gegenüber den anderen Messungen heraus. Der Grund dafür liegt darin, daß bei 623 K bereits Desorption von Sauerstoff aus dem β_1-Zustand stattfindet und der β_1-Sauerstoff damit wesentlich schneller als nur durch die Oberflächenreaktion abgebaut wird.

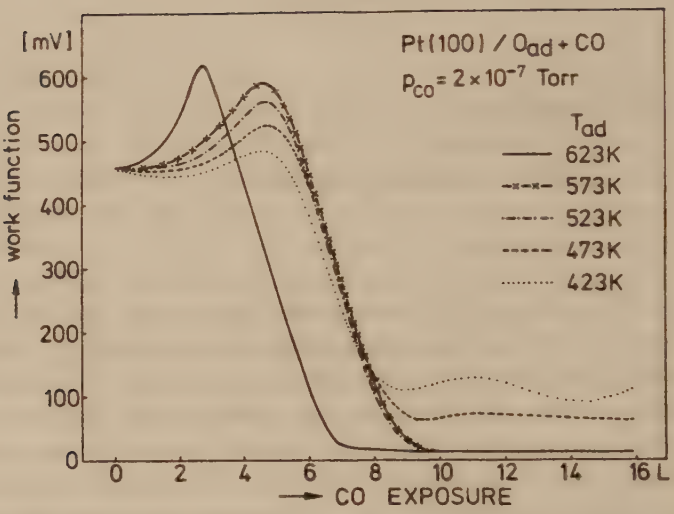


Abb. 3.2 Titration einer sauerstoffgesättigten Pt(100)-Oberfläche mit bei $T \geq 423$ K.

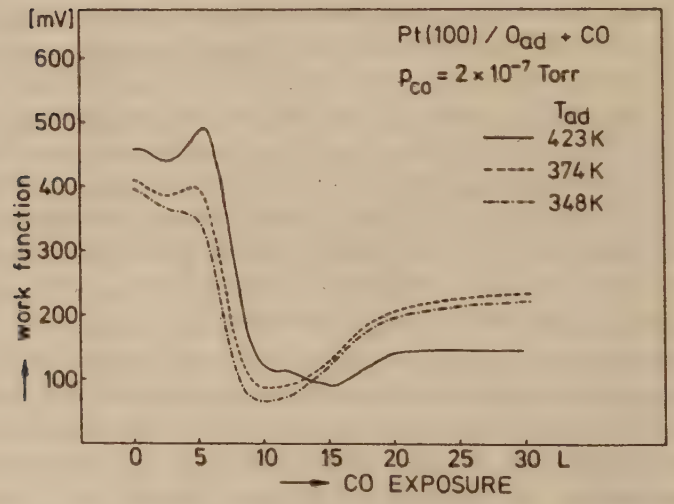


Abb. 3.3 Titration einer sauerstoffgesättigten Pt(100)-Oberfläche bei $T \leq 423$ K.

Vergleicht man die CO-Dosis, die bei verschiedenen Temperaturen benötigt wird, um die Sauerstoffbedeckung bis auf einen $\Delta\varphi$ -Wert von 150 mV zu reduzieren, so gehen mit Ausnahme der bei 623 K aufgenommenen Messung alle Meßkurven mit geringen Abweichungen durch denselben, bei etwa 7,7 L liegenden Punkt. Daraus ist zu folgern, daß im Temperaturbereich von 423 K bis 573 K die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion unter den gewählten Bedingungen unabhängig von der Oberflächentemperatur ist. Es sind allerdings Unterschiede im $\Delta\varphi$ -Verlauf der einzelnen Meßkurven zu beobachten: Mit abnehmender Probentemperatur nimmt die Höhe des relativen Maximums im $\Delta\varphi$-Verlauf ab. Dadurch ist offensichtlich auch der bei kleineren Probentemperaturen etwas flacher verlaufende $\Delta\varphi$ -Abfall im linearen Teil der Meßkurven bedingt. Diese Beobachtungen lassen sich am besten verstehen, wenn man annimmt, daß mit sinkender Probentemperatur die Selektivität der Oberflächenreaktion in Bezug auf die Reaktivität von β_1- und β_2-Sauerstoff abnimmt und sich die Kurve der Austrittsarbeit einer monoton fallenden Linie annähert.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist, solange das Verhältnis β_1- zu β_2 -Sauerstoff konstant bleibt, gleich der negativen Steigung der $\Delta\varphi$-Kurve. Dies scheint im linearen Teil der $\Delta\varphi$-Kurven erfüllt zu sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Abschnitt über einen großen Bereich der Austrittsarbeit unabhängig von der Sauerstoffbedeckung, d.h. sie ist von nullter Ordnung in Bezug auf die Sauerstoffkonzentration. Im Anfangsteil der $\Delta\varphi$-Kurve bis zum Erreichen des $\Delta\varphi$ -Maximums ist die Steigung der Kurve nicht quantitativ auswertbar, doch wenn man die CO-Dosen vergleicht, die vom Start der Reaktion bis zum Maximum der Austrittsarbeit und von dort bis zum Erreichen der Nullinie verbraucht werden, so sind diese etwa gleich groß und stimmen mit dem Besetzungsverhältnis des β_1/β_2 -Zustandes, das bei ca. 1 : 1 liegt /39/, grob überein. Daraus läßt sich entnehmen, daß keine sehr starken Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit während des gesamten $\Delta\varphi$ -Verlaufes stattgefunden haben können. Die Kinetik der Oberflächenreaktion von präadsorbiertem Sauerstoff mit CO ist demnach von nullter Ordnung in Bezug auf die Sauerstoffkonzentration und im Bereich von 423 K bis 573 K unabhängig von der

Oberflächentemperatur.
Bei Temperaturen unterhalb 500 K zeigt der Verlauf der Austrittsarbeit, daß nach der Oberflächenreaktion das $\Delta\varphi$-Ausgangsniveau der freien hex-Phase nicht mehr erreicht wird. Der CO-Partialdruck von 2×10^{-7} Torr baut nach dem Entfernen des Sauerstoffs in diesem Bereich die der Probentemperatur entsprechende Gleichgewichtsbedeckung von CO auf der Oberfläche auf. In Abb. 3.3 sind für 423 K, 374 K und 348 K die $\Delta\varphi$-Meßkurven der Oberflächenreaktion von O_{ad} mit CO_g mit einem größeren Dosisbereich als in Abb. 3.2 wiedergegeben. Nach dem Erreichen des $\Delta\varphi$-Minimums steigt die Austrittsarbeit erneut an bis zum $\Delta\varphi$-Wert der entsprechenden CO-Gleichgewichtsbedeckung. Die Abreaktion des Sauerstoffs und die Adsorption von CO erfolgen so klar getrennt, daß man annehmen kann, daß, solange noch Sauerstoff auf der Oberfläche vorhanden ist, keine Koexistenz von O_{ad} mit einer CO-Adsorptionsphase auftritt.

Abb. 3.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Austrittsarbeit bei Titration der sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche mit verschiedenen Partialdrucken von CO. Eine Auswertung der Titrationsdosis, die bei verschiedenen CO-Drücken benötigt wurde, um den Sauerstoff der Oberfläche zu entfernen, ergibt jeweils denselben Dosis-Wert. Daraus folgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von CO mit O_{ad} proportional dem CO-Druck sein muß, d.h. die Reaktion ist 1. Ordnung in Bezug auf den Partialdruck von CO unter den gewählten Bedingungen.

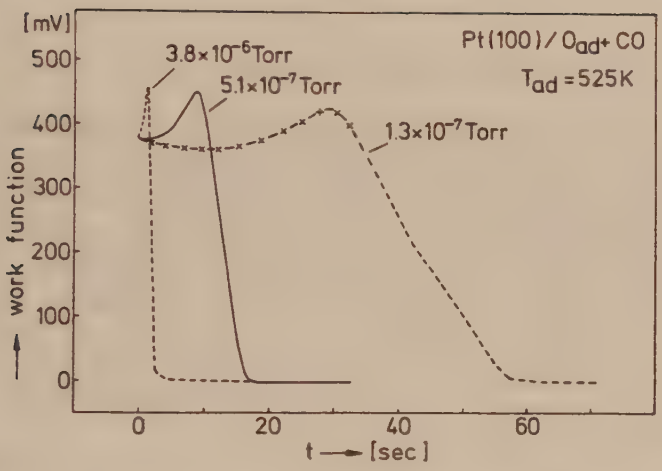


Abb. 3.4 Titration einer sauerstoffgesättigten Pt(100)-Oberfläche bei verschiedenen CO-Partialdrucken.

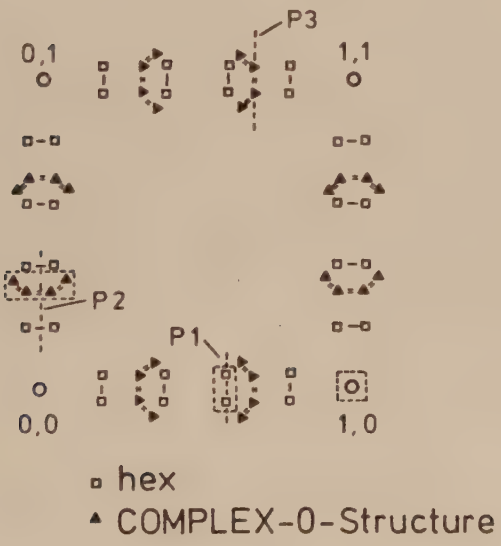


Abb. 3.5 Schematisches LEED-Bild der Pt(100)-Oberfläche mit Reflexen der hex-Phase und der Komplexen Sauerstoffstruktur. Eingezeichnet sind die bei den Video-Messungen benutzten Meßfenster.

3.3.1.2 Korrelation der $\Delta\Phi$-Ergebnisse mit LEED

In Abb. 3.5 ist schematisch das LEED-Bild der Pt(100)-Oberfläche mit den Reflexen der komplexen Sauerstoffstruktur und der hex-Phase aufgezeichnet. Gestrichelt eingezeichnet sind die elektronisch gesetzten Meßfenster der Video-Auswertung, in deren Bereich die integrale Intensität eines Reflexes gemessen wurde. Die mit p_1, p_2 und p_3 bezeichneten Linien sind Profilfenster, über die Veränderungen der Reflexprofile des 3/5, 0- und 0, 1/3-Reflexes verfolgt wurden. In den Messungen oberhalb Raumtemperatur wurden die Profilfenster p_1 und p_2 benutzt, unterhalb Raumtemperatur wurden die Fenster p_2 und p_3 verwendet.
Die Titration der sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche mit CO wurde mit LEED im Temperaturbereich von 370 K bis 620 K in Abstandsschritten von 50 K gemessen. Die in den Abbildungen gezeigten Reflexintensitäten wurden nicht mit einem effektiven Debye-Waller-Faktor für die Intensitätsverluste durch temperaturbedingte Anregungen der Gitterschwingungen korrigiert.
Bei der Reaktion von O_{ad} mit CO_{ad} entstehen adsorbatfreie Plätze durch die Desorption des entstandenen CO_2, die sich in die hex-Phase umwandeln können. Die Kinetik dieser Phasenumwandlung ist mit $\sim$ 25 Kcal/mol aktiviert und nimmt bei 400 K ca. 60 sec in Anspruch /69/. Die LEED-Messungen wurden nach dem Auftreten bzw. Nichtauftreten des Phasenüberganges des Substratgitters in zwei Gruppen eingeteilt, die in Abb. 3.6 mit Probentemperaturen von 470 K und 520 K und in Abb. 3.7 mit Probentemperaturen von 370 K und 420 K dargestellt sind.

In Abb. 3.6a ist für eine Oberflächentemperatur von 470 K die Korrelation des Austrittsarbeitsverlaufes bei der CO-Titration mit den Intensitätsveränderungen der LEED-Reflexe der Pt(100)-Oberfläche wiedergegeben. Zu Beginn jeder LEED-Messung traten nach dem Abpumpen des Sauerstoffs und Einstellen des CO-Partialdrucks Instabilitäten der Emissionsleistung der LEED-Kanone auf, die einige Sekunden bis zu ihrer Glättung beanspruchten. Die entsprechenden Meßabschnitte, in denen die Intensitätsdaten Schwankungen des Primärstromes enthalten können, sind durch den gestrichelt eingezeichneten Intensitätsverlauf der komplexen Sauerstoffstruktur in den Abbildungen gekennzeichnet.

Die LEED-Daten zeigen, daß der Ablauf der Oberflächenreaktion in zwei Phasen zerfällt. In dem ersten Abschnitt der Reaktion, der in der Austrittsarbeit gleich dem Anstieg der $\Delta\varphi$ -Kurve bis zum Erreichen eines relativen Maximums ist, wird die komplexe Sauerstoffstruktur abgebaut, wie es an der Intensitätsabnahme des 0,2/3-Reflexes in Abb. 3.6a abzulesen ist. Der CO-Dosiswert, der dem Verschwinden der Reflexintensität der komplexen Sauerstoffstruktur entspricht von $\sim$ 4 L, korrespondiert sehr genau dem CO-Dosis-Wert bei dem die $\Delta\varphi$ -Kurve ihr relatives Maximum erreicht. In der zweiten Phase, in der die Austrittsarbeit linear abfällt, wird ab etwa 4 L die hex-Phase gebildet, bis die gesamte Oberfläche in die hex-Struktur umgewandelt ist und die Austrittsarbeit auf einen $\Delta\varphi$ -Wert von ca. 50 mV über dem Niveau der freien hex-Phase abgesunken ist.

Die Korrelation zwischen dem $\Delta\varphi$-Verlauf und der Änderung der LEED-Reflexintensitäten ist damit ganz ähnlich wie sie bei der thermischen Desorption einer sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche (s. 2.2.1.1) zu beobachten war. Der β_1-Sauerstoff, der ein negatives Dipolmoment besitzt und mit dem Auftreten der Sauerstoffüberstruktur verbunden ist, wird zunächst entfernt, bis der mit einer ungeordneten 1 x 1-Struktur auftretende β_2-Sauerstoff auf der Oberfläche zurückbleibt. Die Austrittsarbeit weist hier ihr Maximum auf.

Die Intensität des 1,0-Reflexes steigt mit dem Abbau des β_1-Sauerstoffes stark an, erreicht aber ihr Maximum erst zu einem späteren

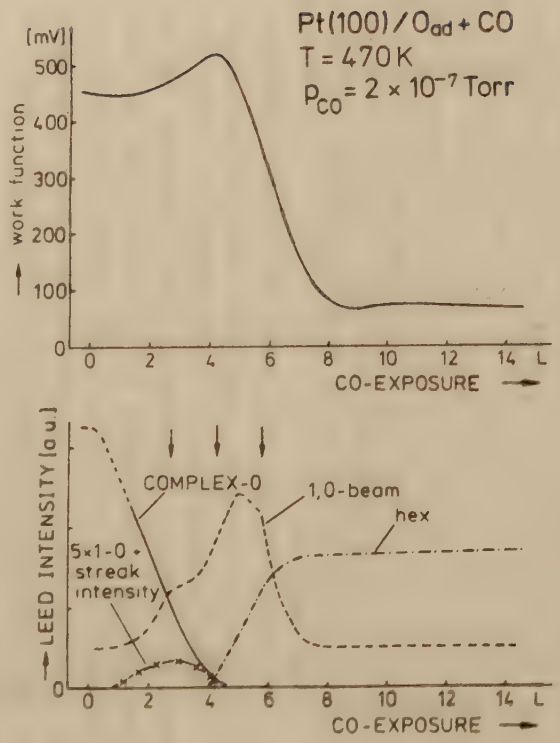


Abb. 3.6 a) T = 470 K

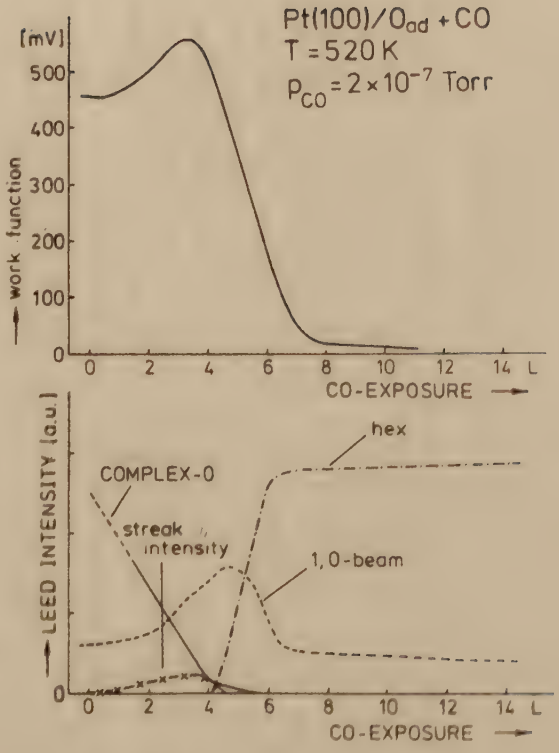


Abb. 3.6 b) T = 520 K

Abb. 3.6 LEED und $\Delta\varphi$ bei der Titration einer sauerstoffgesättigten Pt(100)-Oberfläche mit CO.

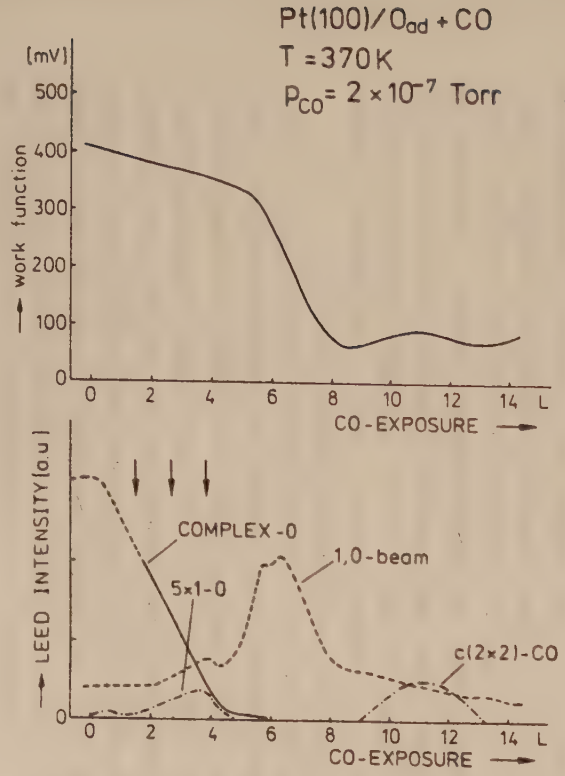


Abb. 3.7 a T = 370 K

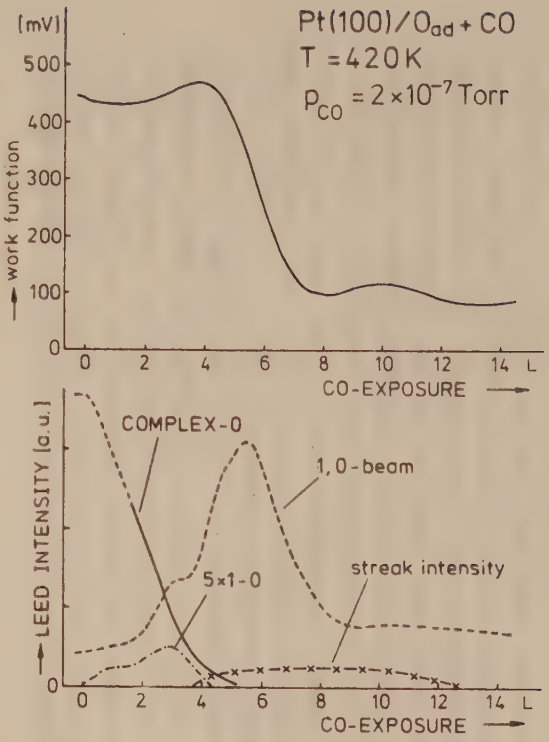


Abb. 3.7 b T = 420 K

Abb. 3.7 wie Abb. 3.6

Zeitpunkt als die Austrittsarbeit und geht mit der Entwicklung der hex-Phase wieder auf einen sehr niedrigen Wert zurück. Intensitätsänderungen der Grundgitterreflexe hängen auf Grund von Mehrfachstreueffekten der Elektronen in sehr komplizierter Weise von der Oberflächenstruktur und der Energie dier Primärelektronen ab, so daß eine eindeutige Interpretation dieser Effekte nicht möglich ist. Näherungsweise wird man sagen können, daß die Intensität eines Grundgitterreflexes groß ist, wenn der Rekonstruktionsgrad der Oberfläche gering ist und sich die Substratatome in einer 1 x 1-Struktur befinden.
Im Intensitätsmaximum des 1,0-Reflexes in Abb. 3.6 zeigt die Höhe der Austrittsarbeit von ca. 350 mV an, daß noch ein erheblicher Anteil von β_2-Sauerstoff auf der Oberfläche vorhanden ist. Demnach weist das Intensitätsmaximum des 1,0-Reflexes hier eine Zwischenphase mit chemisorbiertem Sauerstoff aus, in der sich die Substratatome annähernd in einer 1 x 1-Konfiguration befinden.

Mit dem Abbau des β_2-Sauerstoffs bildet sich die hex-Phase, die ihren Intensitätswert aber schon erreicht hat, während der $\Delta\varphi$-Wert von 150 mV noch das Vorhandensein von Sauerstoff auf der Oberfläche anzeigt. Dieser Sauerstoffanteil, dessen Entfernung nicht mehr zu einer Intensitätserhöhung der hex-Phase führt, wurde bereits dem an Defekten bzw. Stufen gebundenem Anteil zugeschrieben. Damit ist Übereinstimmung hergestellt zwischen der Vorstellung einer auf ungestörten Bereichen der Oberfläche sich ausbildenden hex-Phase und der geringeren Reaktivität von an Defekten gebundenem Sauerstoff /75/, dessen Entfernung keinen Einfluß auf die Ausbildung der hex-Phase ausübt.
Bei der Abreaktion der komplexen Sauerstoffstruktur sind im LEED-Bild Intensitätsstreifen zwischen den Grundgitterreflexen zu beobachten, die mit der Ausbildung der hex-Phase wieder verschwinden. Die mit dem Fenster p_2 in Streifenrichtung aufgenommenen Intensitätsprofile zeigen das Vorhandensein einer 5x1-Struktur in den Intensitätsstreifen an, die weiter unten noch ausführlicher diskutiert werden wird. Das Fenster über dem 3/5,0-Reflex enthält sowohl die Intensität der hex-Phase, als auch die der streifigen Phase und 5 x 1-Struktur. In den Abbildungen wurde der Beitrag aus

den letzteren Strukturen von dem der hex-Phase abgetrennt und separat gekennzeichnet. In Abb. 3.6a tritt die 5 x 1-Struktur als kurzlebige Zwischenphase beim Absinken der Intensität der komplexen Sauerstoffstruktur auf. Das Auftreten dieser Zwischenphase macht sich beim 1,0-Reflex in einer deutlichen ausgeprägten Intensitätsschulter bemerkbar.

Im Verlauf des Intensitätsabbaues der komplexen Sauerstoffstruktur durch Reaktion mit CO beobachtet man ein Verschwinden der Satellitenstruktur der 1/3-Reflexe im Beugungsbild, und die Struktur geht über in eine echte 3 x 1-Struktur.

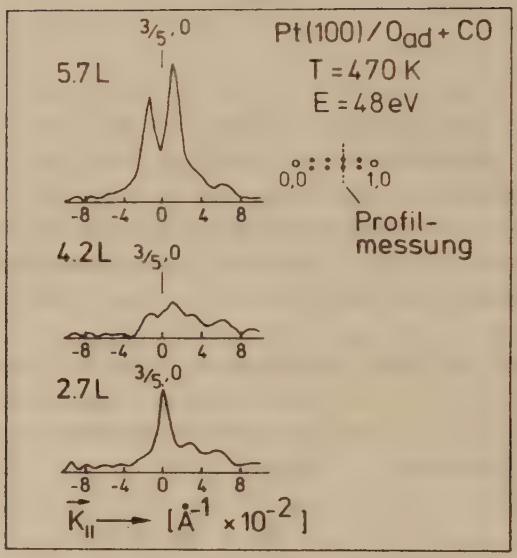


Abb. 3.8 Profile des 3/5,0-Reflexes, die die Entwicklung der hex-Phase während des Titrationsverlaufes zeigen.

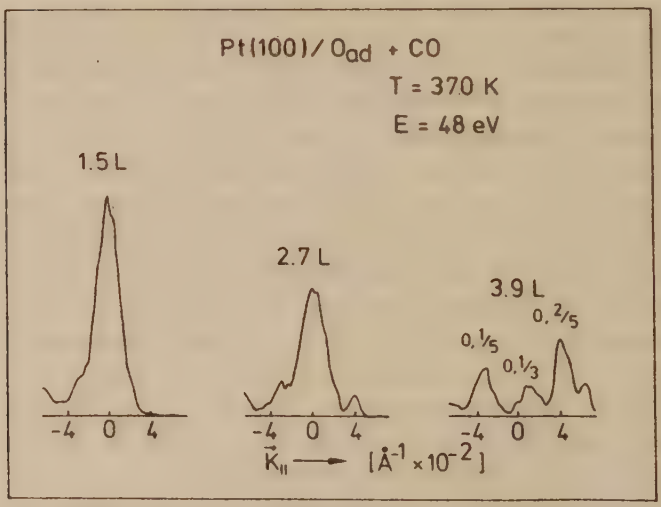


Abb. 3.9 Profile in |01|-Richtung, die die Entwicklung der 5x1-Struktur während des Titrationsverlaufes zeigen. Benutzt wurde das in Abb. 3.5 eingezeichnete Profilfenster p2.

Die Entwicklung der hex-Phase läßt sich an Hand des über den aufgespaltenen 3/5,0-Reflexes der hex-Phase gelegten Profilfensters p_1 beobachten. In Abb. 3.8 sind Reflexprofile an den in Abb. 3.6a mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen wiedergegeben. Bei einer CO-Dosis von 2.7 L ist in der 3/5,0-Position die Intensität der streifigen Phase mit der 5 x 1-Struktur zu beobachten, die bei 4.2 L weitgehend verschwunden ist. Aus dieser ungeordneten Zwischenphase mit geringer Intensität entwickeln sich dann die Reflexe der hex-Phase, die bei 5.7 L wiedergegeben sind.

In Abb. 3.6b ist der Verlauf der Titration der O-bedeckten Pt(100)-Oberfläche mit CO für eine Oberflächentemperatur von 520 K dargestellt. Am prinzipiellen Ablauf der Oberflächenreaktion hat sich wie auch bei den Messungen bei 570 K und 620 K, die hier nicht abgebildet sind, nichts geändert, aber die Reflexe weisen einige Intensitätsunterschiede zu den bei 470 K gemessenen auf.

Trotz des entgegengesetzten Einflusses des Debye-Waller-Faktors erreicht die hex-Phase bei der bei 520 K durchgeführten Oberflächenreaktion einen wesentlich höheren Intenstitätswert als bei 470 K. Das Intensitätsmaximum des 1,0-Reflexes fällt dagegen bei der höheren Temperatur sehr viel geringer aus als bei 470 K, ebenso die "streifige" Intensität, bei der die Reflexprofile keine 5 x 1-Struktur mehr nachweisen können. Die Messungen bei 570 K und 620 K zeigen bei der "streifigen" Intensität und dem 1,0-Reflex ebenfalls abnehmende Tendenz mit steigender Temperatur, und auch die Intensität der hex-Phase beginnt oberhalb 520 K mit steigender Temperatur wieder abzunehmen.

Die Zunahme der Intensität der hex-Phase von 470 K auf 520 K, die korreliert ist mit der Abnahme der 1,0-Reflexintensität, ist offenbar auf die bei höherer Temperatur vollständiger verlaufende Phasenumwandlung 1 x 1 ⟶ hex des Substratgitters bzw. Ausbildung einer besseren Fernordnung zurückzuführen. Die Austrittsarbeit

zeigt, daß bei 470 K die Oberfläche bei der Titration mit CO nicht mehr das Ausgangsniveau der freien hex-Phase erreicht. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß bei einem CO-Partialdruck von 2×10^{-7} Torr CO eine genügend hohe Gleichgewichtsbedeckung von CO_{ad} sich auf Teilen der Oberfläche einstellen konnte, die dadurch in einer 1 x 1-Konfiguration gehalten werden. Bei 520 K ist die Desorptionsrate von CO auf der 1 x 1-Oberfläche von Pt(100) so groß, daß die einem Partialdruck von 2×10^{-7} Torr CO entsprechende Gleichgewichtsbedeckung sehr klein wird und den Ablauf des Phasenüberganges 1 x 1 ⟶ hex nicht mehr beeinflussen kann.

Bei der Reaktion der sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche mit CO von $p_{CO} = 2 \times 10^{-7}$ Torr war bei Meßtemperaturen von 370 K und 420 K der Phasenübergang nicht mehr zu beobachten.

Die entsprechenden Abbildungen 3.7a und 3.7b weisen bei einer Oberflächentemperatur von 420 K nur noch eine intensitätsschwache "streifige" Struktur zwischen den Grundgitterreflexen an Stelle der hex-Phase auf. Die Intensität des 1,0-Reflexes erreicht bei 420 K dagegen ein sehr hohes Maximum, was als direktes Anzeichen der Entstehung einer 1 x 1-Struktur mit geringem Rekonstruktionsgrad als Zwischenstufe der Oberflächenreaktion anzusehen ist. Bei der Beobachtung des LEED-Bildes während der Durchführung des Experimentes war für die Dauer von wenigen Sekunden eine c(2 x 2)-Struktur zu beobachteten, die vermutlich dem leichten Maximum der Austrittsarbeit bei etwa 10 L zuzuordnen ist.

In der bei 370 K durchgeführten Messung wurde zwischen 10 L und 12 L eine c (2 x 2)-Struktur als Zwischenphase beobachtet, deren Erscheinen mit dem relativen Maximum der Austrittsarbeit zwischen denselben CO-Dosiswerten korreliert. Das Intensitätsmaximum des 1,0-Reflexes bei dieser Temperatur ist im Vergleich zu dem bei 420 K wieder wesentlich schwächer und deutet auf eine vermutlich kleine CO-Bedeckung der sauerstoffreien Oberflächenbezirke hin, die die Intensität des 1,0-Reflexes herabdrückt.

In Abb. 3.9 sind Profile des über den 0,1/3-Reflex gelegten Fensters p_2 dargestellt, die die Entwicklung der 5 x 1-Struktur bei dem Intensitätsabbau der komplexen Sauerstoffstruktur bei 370 K veranschaulichen sollen. Mit dem Kleinerwerden des Reflexes der komplexen Sauerstoffstruktur bilden sich auf den 1/5-Positionen Reflexsatelliten aus, die intensitätsstärker werden und bei 3.9 L über den nur noch schwach erkennbaren 1/3-Reflex dominieren.

Bei der Adsorption von Sauerstoff auf eine metastabile 1 x 1-Struktur der Pt(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur wurde ebenfalls eine 5 x 1-Struktur beobachtet /76/, die es nahelegt, auf das Vorliegen derselben Struktur bei den durchgeführten Titrationen der sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche mit CO zu schließen. Eine weitere 5 x 1-Struktur ist auch von der reinen Pt(100)-Oberfläche bekannt. Diese erscheint jedoch nur als kurzlebige Zwischenstruktur bei der Phasenumwandlung der metastabilen reinen 1 x 1-Oberfläche in die hex-Phase /69/ und scheint daher hier kaum in Betracht zu kommen.

Bei der Reaktion der sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche mit CO bei Raumtemperatur wurde eine 2 x 1-Struktur als Zwischenphase der Oberflächenreaktion beobachtet, die auch von Bonzel et al. bei der Reaktion einer mit Sauerstoff belegten Pt(100)-Oberfläche mit H_2 gefunden wurde /76/. Das gemeinsame Merkmal für das Auftreten dieser Strukturen bei den durchgeführten Oberflächenreaktionen ist, daß sie in einem Existenzbereich "stabil" sind, in dem der β_1-Sauerstoff weitgehend aber noch nicht ganz abgebaut ist. Vermutlich ordnet sich mit abnehmendem Bedeckungsgrad die in einer 3er-Periodizität angeordneten Sauerstoffatome zu einer dem kleineren Bedeckungsgrad entsprechenden energiegünstigeren Konfiguration mit anderer Periodizität um.

3.3.2 Messungen unterhalb Raumtemperatur

3.3.2.1 Belegungsexperimente

Die Titrationsmessungen der sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche oberhalb Raumtemperatur hatten gezeigt, daß die Oberflächenreaktion im Verhältnis zur Adsorptionsgeschwindigkeit von CO so schnell ist, daß sich keine feststellbaren CO-Bedeckungen auf der Pt(100)-Oberfläche bildeten, solange noch Sauerstoff auf der Oberfläche gebunden war. Um die Kinetik der Oberflächenreaktion bei Koadsorption von CO und Sauerstoff auf der Oberfläche untersuchen zu können, wurde deshalb die Pt(100)-Probe mit flüssigem Stickstoff eingekühlt und die Titrationsmessungen bei tiefen Temperaturen fortgesetzt.

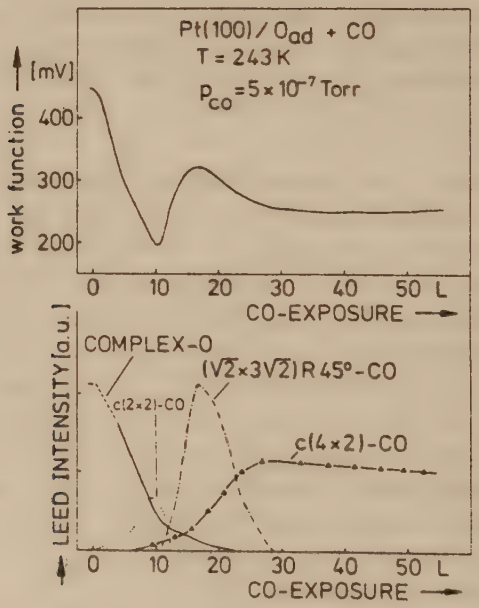


Abb. 3.10 LEED und $\Delta\varphi$ bei der CO-Titration einer sauerstoffgesättigten Pt(100)-Oberfläche bei T = 423 K.

Die in Abb. 3.10 dargestellten Reflexintensitäten, die bei der Adsorption von CO auf eine sauerstoffgesättigte Pt(100)-Oberfläche bei T = 243 K gemessen wurden, zeigen, daß unter diesen Bedingungen koexistierende Phasen von Sauerstoff und CO auf der Oberfläche nachweisbar sind. Die CO-Dosis von etwa 20 L, die hier zum Abbau der komplexen Sauerstoffstruktur benötigt wird, liegt wesentlich höher als bei den entsprechenden Messungen oberhalb Raumtemperatur, wo sie bei allen Meßtemperaturen zwischen 4 L und 5 L betrug. Dies zeigt, daß nun nicht mehr die Adsorptionsgeschwindigkeit von CO der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Oberflächenreaktion sein kann, sondern die Reaktion zwischen den auf der Oberfläche adsorbierten Phasen von O_{ad} und CO_{ad} selbst.

Von CO auf Pt(100) sind drei geordnete Adsorbatphasen bekannt, eine c(2 x 2)-, ($\sqrt{2}$ x $3\sqrt{2}$) R45°- und eine c(4 x 2)-Struktur mit den entsprechenden Bedeckungsgraden θ_{CO} = 0.50, 0.67, 0.75 /70/. Die c(4 x 2)-Struktur mit θ_{CO} = 0.75 ist die Struktur der mit CO bis zur Sättigung belegten Pt(100)-Oberfläche.
Bei T = 243 K bilden sich von Beginn der Titration an verschiedene CO-Adsorbatphasen aus, die einander in der Reihenfolge ihres zugehörigen Bedeckungsgrades ablösen und mit der komplexen Sauerstoffstruktur koexistieren. Zu Beginn der Adsorption entsteht die c(2 x 2)-Struktur, die von der ($\sqrt{2}$ x $3\sqrt{2}$) R45°-Struktur verdrängt wird, während gleichzeitig die c(4 x 2)-Struktur aufgebaut wird, die als stabile Struktur am Schluß übrig bleibt. Bei etwa 12 L sind alle drei CO-Strukturen nebeneinander vorhanden, woraus zu entnehmen ist, daß hier CO-Inseln mit sehr unterschiedlichen CO-Dichten nebeneinander existieren.

Im Unterschied zu den Messungen oberhalb Raumtemperatur fällt die Austrittsarbeit monoton ab bis zu einem Minimum bei 10 L und steigt dann erneut an, wobei ein relatives Maximum durchlaufen wird, das bei 16 L liegt und mit dem Maximum der ($\sqrt{2}$ x $3\sqrt{2}$) R45°-Struktur zusammenfällt. Der Abfall der Austrittsarbeit zu Beginn der Messung korrespondiert mit dem Intensitätsabfall der komplexen

Sauerstoffstruktur. Dabei tritt an der Stelle, an der die Intensitätskurve der komplexen Sauerstoffstruktur abknickt und in einen flacheren Verlauf übergeht, das Minimum der Austrittsarbeit auf. Man kann damit den Verlauf der Austrittsarbeit in zwei Abschnitte einteilen. Der Abfall der Austrittsarbeit bis zu einem $\Delta\varphi$-Wert von 200 mV ist vorwiegend durch die Entfernung der Sauerstoffbedeckung auf den Pt(100)-Oberfläche durch Reaktion von O_{ad} mit CO_{ad} verursacht, während der darauffolgende $\Delta\varphi$-Anstieg auf die Adsorption von CO zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist, daß der Verlauf der Austrittsarbeit unter diesen Bedingungen keinerlei Selektivität der Oberflächenreaktion in Richtung der bevorzugten Entfernung von β_1-Sauerstoff mehr erkennen läßt, sondern die Austrittsarbeit fällt bei Entfernung der Sauerstoffbedeckung in einer Linie, ohne einen deutlich erkennbaren Knick aufzuweisen.

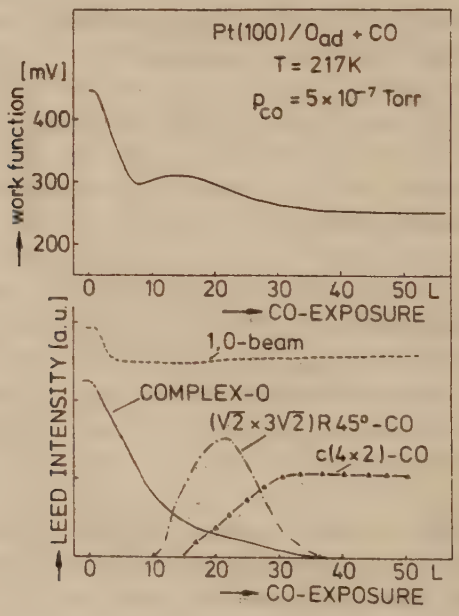


Abb. 3.11 LEED und $\Delta\varphi$ bei der CO-Titration einer sauerstoffgesättigten Pt(100)-Oberfläche bei T = 217 K.

Geht man zu einer tieferen Temperatur von 217 K bei der CO-Titration über, so zeigt der weniger steile Intensitätsabfall der komplexen Sauerstoffstruktur in Abb. 3.11, daß mit der Temperaturerniedrigung die Oberflächenreaktion deutlich langsamer geworden ist. Im LEED-Bild taucht nun keine c(2 x 2)-Struktur mehr auf und das Intensitätsmaximum der ($\sqrt{2}$ x 3 $\sqrt{2}$) R45°-Struktur ist zu einer höheren CO-Dosis von 20 L gegenüber 16 L bei 243 L verschoben. Zu Beginn der CO-Adsorption fällt die Intensität des 1,0-Reflexes bis etwa 2 L und bleibt dann konstant. Es liegt nahe zu vermuten, daß dieser Intensitätsabfall durch CO-Adsorption auf adsorbatfreie Inseln der Pt(100)-Oberfläche verursacht wurde, die während der Abkühldauer des Kristalls von 670 K auf 217 K über die Reaktion von Restgast-CO und -H_2 in der Sauerstoffadsorbatschicht entstanden sind. In der $\Delta\varphi$ -Kurve ist das Minimum der Austrittsarbeit durch die Überlagerung der Oberflächenreaktion mit der CO-Adsorption weitgehend aufgefüllt.

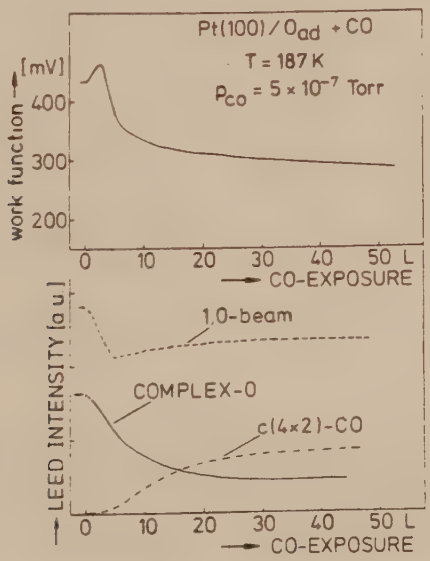


Abb. 3.12 LEED und $\Delta\varphi$ bei der CO-Titration einer sauerstoffgesättigten Pt(100)-Oberfläche bei T = 187 K.

Diese Tendenz setzt sich in Abb. 3.12 fort, in der die Adsorption von CO auf der sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche bei T = 187 K gemessen wurde. Die Intensität der komplexen Sauerstoffstruktur fällt bei dieser Temperatur mit steigender CO-Dosis nur mehr sehr langsam ab. Als einzige CO-Struktur erscheint die c(4 x 2)-Struktur, die gleich von Beginn der Titration an in Koexistenz mit der komplexen Sauerstoffstruktur auftritt. Der Verlauf der Austrittsarbeit ist durch die langsamere Oberflächenreaktion mit gleichzeitig stattfindender CO-Adsorption noch flacher geworden.

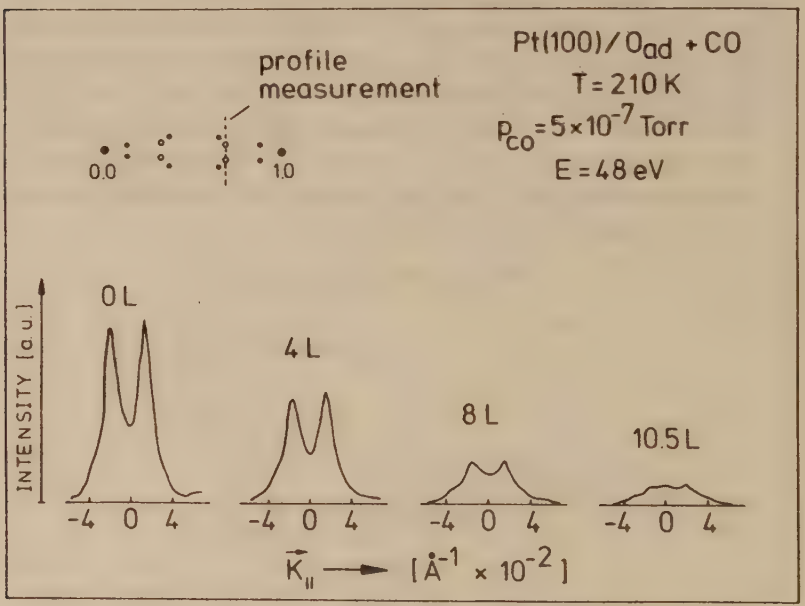


Abb. 3.13 Reflexprofile des aufgespaltenen 2/3,0-Reflexes der komplexen Sauerstoffstruktur, die bei der Reaktion von präadsorbiertem Sauerstoff mit CO bei T = 210 K gemessen wurden.

Der unterschiedliche Ablauf der CO-Titration auf die sauerstoffbedeckte Pt(100)-Oberfläche bei tiefer Temperatur und oberhalb Raumtemperatur wird besonders deutlich, wenn man die Veränderungen der Inselstruktur der komplexen Sauerstoffstruktur im Verlauf der Reaktion an Hand der Reflexprofile betrachtet. In Abb. 3.13 sind die mit dem Profilfenster p_3 gemessenen Reflexprofile des aufgespaltenen 1/3-Reflexes in verschiedenen Stadien der Titration bei einer Oberflächentemperatur von 210K gezeigt. Während oberhalb Raumtemperatur die Satellitenstruktur der komplexen Sauerstoffstruktur sehr schnell undeutlich wurde und in die Reflexstruktur einer echten 3 x 1-Struktur übergingen, zeigen die in einzelnen Phasen der Reaktion bei tiefer Temperatur aufgenommenen Reflexprofile, daß die Reflexaufspaltung erhalten bleibt bis die komplexe Sauerstoffstruktur fast völlig verschwunden ist. Der Abbau der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche muß bei tiefen Temperaturen daher über einen Mechanismus erfolgen, der die die Reflexaufspaltung bedingende Domänenstruktur unbeeinflußt läßt. Aus der Tatsache der Koexistenz der komplexen Sauerstoffstruktur mit CO-Strukturen kann man schließen, daß in einer Art Lochfraßmechanismus die Oberflächenreaktion in der Sauerstoffschicht sauerstoffreie Bezirke geschaffen hat, in denen adsorbierendes CO Inseln mit reinen CO-Strukturen aufbauen konnte. Die Größe dieser sauerstoffreien Bezirke muß auf Grund der Existenz scharfer LEED-Reflexe der CO-Strukturen mindestens im 100 Å-Bereich liegen.

Es wurden keine Hinweise gefunden auf die Existenz von Kompressionsstrukturen oder gemischten Strukturen von O_{ad} und CO_{ad} wie im Falle der Koadsorption beider Gase auf Pd(111) /56/. Messungen bei den tiefsten erreichbaren Temperaturen von etwa 135 K zeigten, daß bei der Adsorption von CO auf die sauerstoffbedeckte Pt(100)-Oberfläche keine geordneten CO-Strukturen mehr auftraten. Die Oberflächenreaktion von O_{ad} mit CO_{ad} führte auch bei diesen Temperaturen noch zu einem langsamen Absinken der Intensität der komplexen Sauerstoffstruktur.

3.3.2.2 Aufheizmessungen

Die Adsorption von CO auf die sauerstoffbedeckte Pt(100)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen führt zu Koadsorptionsstrukturen von O_{ad} und CO_{ad}, in denen beide Reaktionspartner, wie LEED-Messungen zeigten, in getrennten Inseln chemisorbiert vorliegen und nur langsam miteinander reagieren. Erhöht man kontinuierlich die Probentemperatur in einem Aufheizexperiment, so beschleunigt man die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion. Der reagierende Teil des Adsorbats verläßt als CO_2 die Oberfläche, der Rest desorbiert beim Erreichen der thermischen Desorptionstemperatur. Der Reaktionsverlauf beim Aufheizvorgang ist durch das Mengenverhältnis der reagierenden Teilchen und ihre Verteilung in Inseln sowie durch die Aufheizgeschwindigkeit bestimmt. Koadsorptionsexperimente mit temperaturprogrammierter Desorption wurden auf Pd(111), Pt(111) und Pt(100) durchgeführt /52, 55, 56/ und zeigten eine starke Abhängigkeit der CO_2-Bildungsrate von der Vorbehandlung der Probe.

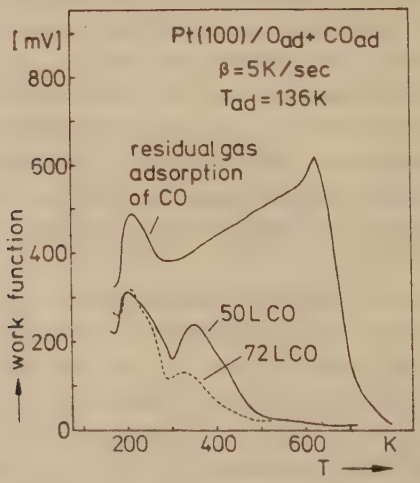


Abb. 3.14 $\Delta\varphi$-Aufheizkurven der sauerstoffgesättigten Pt(100)-Oberflächen nach Belegung mit verschiedenen CO-Dosen bei T = 136K.

In Abb. 3.14 sind verschiedene $\Delta\varphi$-Aufheizkurven der sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche nach der Adsorption mit einer unterschiedlichen CO-Dosis bei 135 K wiedergegeben. Die lange Abkühldauer von ca. 3 min. nach Erzeugung der Sauerstoffbedeckung bei 670 K bis zur Adsorptionstemperatur von 136 K bedingt, daß durch Restgasadsorption bereits einige Langmuir an CO adsorbiert wurden, bevor mit der Titration begonnen wurde.

Die direkt nach dem Abkühlvorgang aufgenommene $\Delta\varphi$-Aufheizkurve, die in Abb. 3.15 dargestellt ist, zeigt, daß durch Restgasadsorption bereits ein Teil des Sauerstoffs der gesättigten Pt(100)-Oberfläche entfernt wurde. Der $\Delta\varphi$-Anstieg von 300 K bis 600 K, der noch vor Erreichen der thermischen Desorptionstemperatur von Sauerstoff einsetzt, kann der Entfernung von β_1-Sauerstoff durch Reaktion mit CO oder Umwandlung in β_2-Sauerstoff zugeschrieben werden. Ähnliche Umverteilungsvorgänge der β_1- und β_2-Sauerstoffzustände beim Aufheizvorgang wurden auch nach der Adsorption von reinem Sauerstoff auf Pt(100) bei Temperaturen beobachtet, bei denen metastabile Konfigurationen der Sauerstoffverteilung sich bilden konnten (s. 2.3.3.1). Hierbei findet ein Konzentrationsausgleich zwischen Gebieten mit hoher Sauerstoffkonzentration, d.h. mit β_1-Sauerstoff, und Gebieten mit geringerer Sauerstoffkonzentration statt, der gleichbedeutend ist mit einer Umwandlung von β_1- in β_2-Sauerstoff. Die $\Delta\varphi$-Aufheizkurven, die nach Adsorption von 50 L bzw. 72 L CO aufgenommen wurden, weisen oberhalb 500 keinen $\Delta\varphi$-Anteil mehr auf, der auf nicht reagierten Sauerstoff zurückgeht. Bei diesen Messungen ist durch Reaktion mit CO der Sauerstoff während des Adsorptionsvorganges oder dem Aufheizen der Probe vollständig entfernt worden.

In Abb. 3.15 sind die Veränderungen der Überstrukturreflexintensitäten der CO_{ad}- und O_{ad}-Inseln beim Aufheizen einer mit 45 L CO bei 187 K titrierten sauerstoffbedeckten Oberfläche wiedergegeben. Oberhalb von 200 K lösen sich die Inseln mit der c (4 x 2)-Struktur

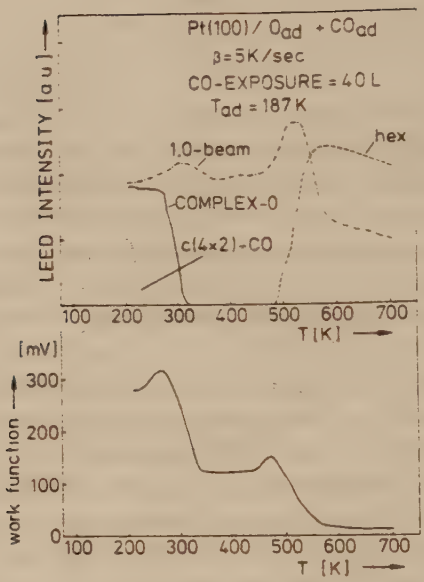


Abb. 3.15 LEED und $\Delta\varphi$ während des Aufheizvorganges einer mit O_{ad} und CO_{ad} vorbelegten Pt(100)-Oberfläche. 45 L CO wurden bei T_i = 187 K auf die mit O_{ad} vorbelegte Oberfläche adsorbiert.

von CO auf, die komplexe Sauerstoffstruktur bleibt länger stabil und verschwindet erst bei etwa 300 K. Die Austrittsarbeit spiegelt den Vorgang der Auflösung der Sauerstoffstruktur in einem Abfall der Austrittsarbeit um fast 200 mV bei 300 K wider. Von 330 K bis ca. 450 K sind weder in der Austrittsarbeit noch in den LEED-Reflexintensitäten deutliche Veränderungen sichtbar. Unterhalb 500 K beginnt sich dann die Oberfläche in die hex-Phase umzuwandeln. Der Vorgang der Phasenumwandlung und der Verlauf der Austrittsarbeit in diesem Bereich erfolgen ähnlich zu den Vorgängen, die bei der thermischen Desorption einer CO-bedeckten Pt(100)-Oberfläche zu beobachten sind. Dies deutet daraufhin, daß zu Beginn des Aufheizvorganges ein Überwiegen des CO_{ad}-Anteiles gegenüber dem O_{ad}-Anteil an der Oberflächenbedeckung vorlag, was nach dem Ablaufen der Oberflächenreaktion bei etwa 300 K eine CO-Restbedeckung auf der Oberfläche verursachte, die erst bei ca. 500 K

desorbierte. Aus der Tatsache, daß trotz des überwiegenden CO-Anteiles an der Oberflächenbedeckung die c(4 x 2)-Struktur schon 100 K unterhalb der Auflösung der komplexen Sauerstoffstruktur verschwindet, kann man schließen, daß eine hohe CO-Konzentration die Aktivierungsbarriere der Oberflächenreaktion sehr viel stärker herabsetzt als eine hohe Sauerstoffkonzentration.

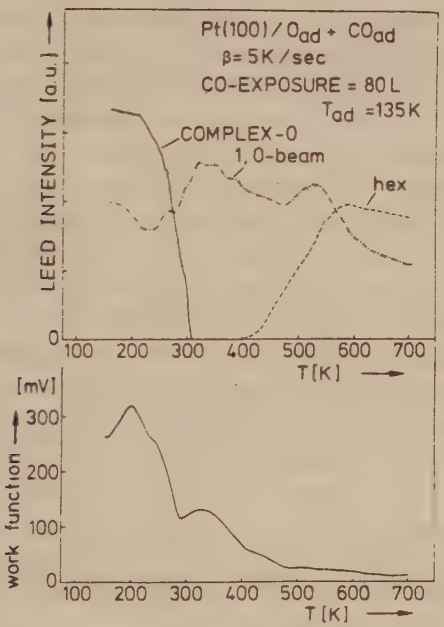


Abb. 3.16 LEED und $\Delta\varphi$ während des Aufheizvorganges einer mit O_{ad} und CO_{ad} vorbelegten Pt(100)-Oberfläche. 80L CO wurden bei T = 135 K auf die mit O_{ad} vorbelegte Oberfläche sorbiert.

In Abb. 3.16 wurde die Oberfläche vor dem Aufheizexperiment bei 135 K mit 80 L CO belegt. Die CO-Adsorption führte bei dieser tiefen Temperatur nicht zur Ausbildung einer geordneten CO-Struktur. Während des Aufheizprozesses löst sich die komplexe Sauerstoffstruktur wie im vorigen Experiment im Temperaturbereich zwischen 250 K und 310 K auf. Das Verhalten der Austrittsarbeit ober-

halb 350 K zeigt an, daß in diesem Temperaturbereich im Unterschied zum vorigen Experiment eine wesentlich geringere Adsorbatbedeckung auf der Oberfläche vorliegt. Aus den LEED-Daten geht hervor, daß sich die hex-Phase bereits bei 400 K zu entwickeln beginnt. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der Aussage einer geringen Adsorbatbedeckung auf der Oberfläche, da das Auftreten des Phasenüberganges 1 x 1 ⟶ hex voraussetzt, daß der Bedeckungsgrad von CO unterhalb eines kritischen Wert liegt, der etwa bei $\theta_{CO} = 0.25$ liegt /46/. Offenbar lagen die Mengenverhältnisse von CO_{ad} und O_{ad} zu Beginn des Aufheizexperimentes, das in Abb. 3.16 dargestellt wurde, sehr viel näher bei dem stöchiometrischen Verhältnis O_{ad} zu CO_{ad} von 1 : 1 als in dem vorigen Experiment, in dem eine CO-Bedeckung zwischen $\theta_{CO} = 0.3$ und $\theta_{CO} = 0.5$ auf der Oberfläche verblieb, nachdem der Sauerstoff abreagiert war. Zum Vergleich ist in Abb. 3.17 die Entwicklung der Reflexintensitäten und Austrittsarbeit beim Aufheizen einer Pt(100)-Oberfläche dargestellt, bei der die Titration der sauerstoffbedeckten Oberfläche bei 217 K bis zur vollständigen Ausbildung der c (4 x 2)-Struktur von CO durchgeführt wurde. Bei Erhöhung der Temperatur entwickeln sich nacheinander auf der Oberfläche alle drei geordneten Adsorbatphasen von CO, bis die 1 x 1-Oberfläche bei ca. 500 K sich umwandelt in die hex-Phase. Das $\Delta\varphi$-Niveau der mit der c (4 x 2)-Struktur von CO bedeckten Oberfläche liegt mit 250 mV um etwa 50 mV über dem $\Delta\varphi$-Wert, der für eine CO-gesättigte Pt(100)-hex-Oberfläche gemessen wurde (s. 4.4). Wahrscheinlich ist dieser Unterschied auf einen Rest von Sauerstoff zurückzuführen, der bei 217 K nicht mit CO reagiert hatte.

3.3.2.3 Die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion von O_{ad} mit CO_{ad} wurde die Temperaturabhängigkeit der Intensitätsabnahme der komplexen Sauerstoffstruktur bei Titration mit CO aus der Gasphase herangezogen. Profilmessungen bei tiefen Tempera-

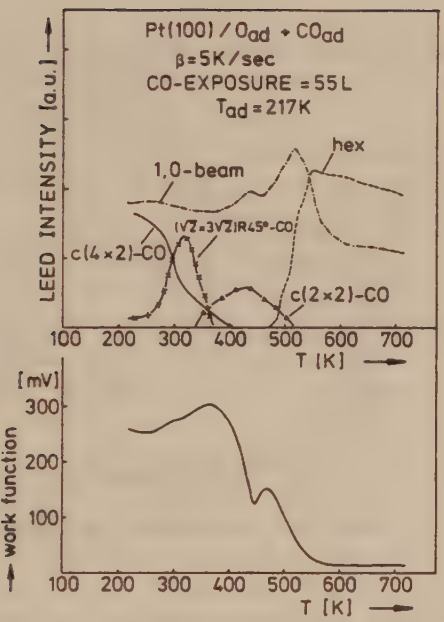


Abb. 3.17 LEED und $\Delta\varphi$ beim Hochheizen einer mit O_{ad} und CO_{ad} belegten Pt(100)-Oberfläche.

turen hatten gezeigt, daß unter diesen Bedingungen keine Änderung der Inselverteilung der Sauerstoffstruktur auftritt und die integrale Intensität des 1/3-Reflexes damit als quantitatives Maß für die auf der Oberfläche befindliche Menge an Sauerstoff gelten kann.

Bei tiefen Temperaturen erfolgt die CO-Adsorption wesentlich schneller als die Weiterreaktion von chemisorbiertem CO zu CO_2. Unter diesen Bedingungen ist die Oberflächenreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und eine Messung der Temperaturabhängigkeit sollte die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion liefern.

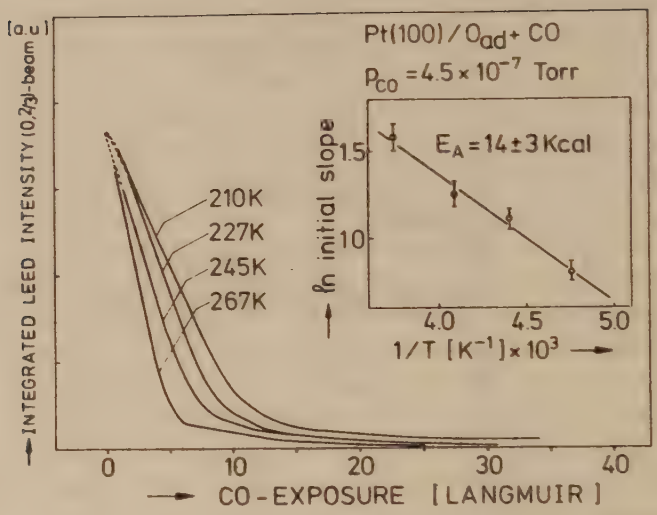


Abb. 3.18 Bestimmung der Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion aus der Intensitätsabnahme der komplexen Sauerstoffstruktur.

Die Meßtemperaturen waren zu tiefen Temperatur hin begrenzt durch die Abkühlgeschwindigkeit der Probe und die Partialdrucke von reaktiven Restgasen, die bei langer Abkühldauer bereits zu einer merklichen Abnahme der Sauerstoffkonzentration führten, bevor mit der CO-Titration begonnen wurde. Diese Temperaturgrenze lag bei etwa 200 K. Eine obere Temperaturgrenze war dadurch gegeben, daß die Oberflächenreaktion langsamer als der vorausgehende Adsorptionsschritt von CO ablaufen sollte, damit die Geschwindigkeit der Sauerstoffabnahme nicht durch die Adsorptionsgeschwindigkeit von CO limitiert ist.

In Abb. 3.18 ist die Intensitätsabnahme der komplexen Sauerstoffstruktur durch die Reaktion mit CO im Bereich von 210 K bis 267 K als Funktion der CO-Dosis wiedergegeben. Der Einfluß der durch die thermischen Schwingungen der Oberflächenatome bedingten Intensitätsabnahme wurde durch Korrektur mit einem Debye-Waller-Faktor kompensiert. Die Intensitätsabnahme erfolgt im Anfangsteil der Oberflächenreaktion annähernd linear. Wenn die Sauerstoffbedeckung größtenteils abgebaut ist, wird die Reaktion langsamer und die Intensitätskurve geht in einen sehr flach abfallenden Verlauf über. Eine Anpassung des Intensitätsverlaufes an eine Reaktionskinetik, die aus bestimmten Annahmen über den Mechanismus der Oberflächenreaktion abgeleitet werden kann, wurde nicht durchgeführt, da die Zahl der unbestimmten Parameter wie Inselverteilungen von O_{ad}, Zahl der Zentren, von denen die Reaktion startet, usw. zu groß ist. Aus den vorangegangenen Experimenten ist klar, daß die Reaktion über einen Inselmechanismus ablaufen muß, bei dem die eigentliche Oberflächenreaktion an den Berührungsgrenzen der in getrennten Inseln koadsorbierten Reaktionspartner stattfindet.

Eine Arrhenius-Auftragung der Anfangssteigungen der Intensitätsabnahme bei verschiedenen Temperaturen, die in Abb. 3.18 eingezeichnet ist, liefert für die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion einen Wert von 14 $\pm$ 3 Kcal/mol, der charakteristisch für große Adsorbatbedeckungen an CO_{ad} und O_{ad} ist.

3.4 Diskussion

Bei der Diskussion der Ergebnisse kann man sich auf eine Anzahl gut fundierter Erkenntnisse über mechanistische und kinetische Details der katalytischen CO-Oxidation stützen, die aus Untersuchungen an anderen Platin-Oberflächen gewonnen wurden. Messungen der CO-Oxydation auf einer Pt(100)-Oberfläche wurden mit verschiedenen Methoden von einigen Autoren vorgenommen, auf die im weiteren Verlauf der Diskussion noch eingegangen werden wird /51, 55/.

Als Vorteil von LEED gegenüber anderen Methoden wie EELS, XPS oder Messungen der Reaktionskinetik, die verschiedene Aspekte der Oberflächenreaktion mit ihrer spezifischen Analysenmethode jeweils abdecken können, fällt ins Gewicht, daß nur LEED eine direkte Information über die strukturellen Änderungen der Adsorbatschicht liefert, die während der Reaktion auftreten.
Die in dieser Arbeit im Temperaturbereich von 135 K bis 620 K durchgeführten Messungen der Reaktion von CO mit präadsorbiertem Sauerstoff auf Pt(100) zeigen, daß in den Bereichen ober- bzw. unterhalb der Raumtemperatur signifikante Änderungen in der Reaktionskinetik und in den Inselbildungen der reagierenden Teilchen auftreten, die es zu erklären gilt.

Oberhalb Raumtemperatur bis zum Desorptionsbeginn von Sauerstoff hatte sich die Reaktionsgeschwindigkeit als nahezu unabhängig von der Temperatur erwiesen. Die Kinetik der Oberflächenreaktion war über weite Bereiche von nullter Ordnung in Bezug auf die Sauerstoffbedeckung und von 1. Ordnung in Bezug auf den Partialdruck von CO.

Bei der Erklärung dieser Ergebnisse kann man von der Gültigkeit eines LH-Mechanismus ausgehen, der voraussetzt, daß das aus der Gasphase auftreffende CO-Molekül chemisorptiv gebunden wird, bevor die Reaktion mit Sauerstoff zu CO_2 eintreten kann. Es ist in diesem Zusammenhang nützlich, Überlegungen über das mögliche Schicksal eines auf der Oberfläche chemisorbierten CO-Moleküls anzustellen. Ist kein Sauerstoff auf der Oberfläche gebunden, so bleibt das CO-Molekül mit einer Verweilzeit τ auf der Oberfläche, die von der Oberflächentemperatur T und der Adsorptionsenergie E_{ad}, sowie dem Frequenzfaktor r_D der Desorption über die Frenkel-Gleichung bestimmt ist.

Gl. 3.2 $$\tau = r_D^{-1} \cdot \exp(+ E_{ad}/KT)$$

Ist auf der Oberfläche Sauerstoff vorhanden, so besteht neben der Möglichkeit zu desorbieren für das CO-Molekül die Reaktionsmöglichkeit mit O_{ad}, um als CO_2 die Oberfläche zu verlassen. Bei niedrigen Oberflächentemperaturen und damit großer Verweilzeit besteht als dritter Weg neben der Reaktion und der Desorption die Möglichkeit der Bildung einer stabilen Koadsorptionsphase.
Die Zeitspanne, die ein auftreffendes CO-Molekül braucht, um mit einem chemisorbierten Sauerstoffatom zu reagieren, wurde mittels der modulierten Molekularstrahltechnik auf Pt(111) bei T = 440 K zu 10^{-4} - 10^{-3} sec bestimmt /50/. Vergleicht man diese Zeitspanne mit der Verweilzeit, die sich für T = 500 K aus der Frenkel-Gleichung für ein CO-Molekül auf der 1 x 1- bzw. hex-Phase von Pt(100) ergibt, die bei 10 sec bzw. 10^{-2} sec liegt, so hat jedes auf der Pt(100)-Oberfläche auftreffende Molekül genügend Zeit, einen Reaktionspartner zu finden, bevor es desorbiert. Die Reaktionswahrscheinlichkeit ist unter diesen Umständen gleich 1. Die CO_2-Produktionsrate r ergibt sich zu:

Gl. 3.3 $$\frac{d_{CO_2}}{dt} = r = \frac{p_{CO}}{\sqrt{2\pi m\, kT}} \cdot s_{CO}(\theta_O, T)$$

Die Reaktionsrate ist dann von 1. Ordnung in Bezug auf den Partialdruck von CO und hängt nur über den Haftkoeffizienten $s_{CO}(\theta_O, T)$ von der Sauerstoffkonzentration ab. Messungen an Pt(111) zeigten, daß die Chemisorptionswahrscheinlichkeit von CO auf einer sauer-

stoffbedeckten Oberfläche nur in geringem Maße von der Sauerstoffbedeckung abhängt. Diese Tatsache fand ihre Erklärung in der Auffindung eines Precursorzustandes von CO über der sauerstoffbedeckten Platin-Oberfläche /50/. Die Reaktionsrate, die aus einem von θ_o unabhängigen Haftkoeffizienten für CO folgt, ist von nullter Ordnung in Bezug auf die Sauerstoffkonzentration.
Die hier gegebene Erklärung der Reaktionskinetik der CO_2-Bildung, die auf dem Verweilzeitargument von chemisorbiertem CO beruht, scheint nach den vorliegenden Meßergebnissen für den Temperaturbereich zwischen 350 K und 600 K zuzutreffen. In diesem Temperaturbereich läuft die Oberflächenreaktion schneller als die Adsorption von CO ab, so daß keine merkliche Bedeckung von CO_{ad} aufgebaut wird, solange noch chemisorbierter Sauerstoff auf der Oberfläche vorhanden ist.

Nimmt man für eine sauerstoffbedeckte Pt(100)-Oberfläche denselben Haftkoeffizienten für die CO-Adsorption wie für die reine Oberfläche, bei der er 0.8 beträgt /13/, so sollte eine mit O_{ad} gesättigte Pt(100)-Oberfläche mit $\theta_o \sim 0.60$ nach einer CO-Titrationsdosis von 2 bis 3 L CO vollständig zu CO_2 reagiert haben, sofern die Reaktionswahrscheinlichkeit von chemisorbiertem CO gleich 1 angenommen wird. Die experimentell gefundene Dosis beträgt ca. 9 L, woraus sich ein mittlerer Haftkoeffizient von CO für die sauerstoffbedeckte Fläche ableitet, der zwischen 0.2 und 0.3 liegt.

Bei Messungen unterhalb Raumtemperatur hatte sich die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion so weit verlangsamt, daß sich neben der Sauerstoffbedeckung eine endliche Bedeckung von chemisorbiertem CO bilden konnte. Die Abhängigkeit der CO-Konzentration von der Geschwindigkeit der Adsorption und Reaktion läßt sich in einem simplen Schema anschreiben:

$$CO_g \xrightarrow[\text{Adsorption}]{K_1} CO_{ad} \xrightarrow[\text{Reaktion}]{K_2} CO_2$$

Durch Temperaturerniedrigung läßt sich die mit Sauerstoff koexistierende CO-Konzentration erhöhen, die in den Titrationsexperimenten bei verschiedenen Temperaturen im Auftreten von CO-Strukturen mit verschiedener Packungsdichte sichtbar wird.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Intensitätsabnahme der komplexen Sauerstoffstruktur bei Titration mit CO wurde die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion für den Fall hoher Sauerstoffbedeckung und kleiner bis mittlerer CO-Bedeckungen bestimmt. Der gefundene Wert von 14 $\pm$ 3 Kcal/mol steht in guter Übereinstimmung mit dem auf Pt(111) für große θ_o bestimmten Betrag der Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion, der bei 11.7 Kcal/mol liegt /50/.
Von Barteau, Ko und Madix /51/ wurde ebenfalls aus der Titration der sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche mit CO die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion zu 31.4 Kcal/mol bestimmt. Sie gingen dabei allerdings von anderen Voraussetzungen bei der Analyse ihrer Meßergebnisse aus und nahmen an, daß oberhalb 450 K das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht von CO schnell ist gegenüber der Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion. Aus der Temperaturabhängigkeit der CO_2 -Rate bei ihren Titrationsexperimenten erhielten sie eine negative "scheinbare" Aktivierungsenergie E_s von -1.7 Kcal/mol, zu der sie die CO-Adsorptionsenergie E_{CO} addierten, um den Temperatureinfluß des vorgelagerten Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes von CO zu berücksichtigen.

$$E_W = E_s + E_{CO}$$

Aus den vorangegangenen Überlegungen ist klar, daß die Annahme eines vorgelagerten Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes von CO nicht haltbar ist und zu einer falschen Berechnung der Aktivierungsenergie E_W führt.

Die Entwicklung der LEED-Reflexintensitäten und der Verlauf der Austrittsarbeit weisen bei den bei hohen und tiefen Probentemperaturen durchgeführten Titrationsmessungen ein stark unterschiedli-

ches Verhalten auf.

Bei hohen Temperaturen zeigen die LEED- und $\Delta\varphi$-Daten eine sequentielle Reaktion der beiden Sauerstoffzustände β_1 und β_2 an, während bei tiefen Temperaturen beide Zustände gleich schnell reagieren.

Es ist nicht bekannt, ob dem β_1- und β_2-Zustand tatsächlich zwei verschiedene Bindungszustände eines chemisorbierten Sauerstoffatoms entsprechen, oder ob der β_1-Zustand nur durch die höhere Dichte von Sauerstoff mit lauter gleichartig gebundenen Sauerstoffatomen zustandekommt. Die Ergebnisse der Untersuchung der Sauerstoffadsorption auf Pt (100) (s. 2. Kapitel) haben jedenfalls gezeigt, daß die Existenz des β_1-Zustandes an das Vorhandensein einer hohen Sauerstoffkonzentration geknüpft ist.
Eine gleichmäßige Verringerung der Sauerstoffkonzentration durch die Oberflächenreaktion führt zu einer selektiven Entfernung des β_1-Zustandes, was sich durch einen Anstieg der Austrittsarbeit bemerkbar macht. Dieser Fall ist bei den bei hohen Temperaturen durchgeführten Titrationsmessungen gegeben.

Bei tiefen Temperaturen wird durch die Reaktion mit CO die Sauerstoffbedeckung nicht gleichmäßig abgebaut, sondern die Reaktion geht in einer Art Lochfraßmechanismus von bestimmten Punkten aus, wo der Sauerstoff zunächst vollständig entfernt wird. Mit fortschreitender Reaktionsdauer wachsen diese sauerstoffreien Bezirke, in die dann CO adsorbieren kann und Inseln bildet, bis die gesamte Sauerstoffschicht verschwunden ist. Dieser Mechanismus impliziert, daß der β_1-Zustand gleichzeitig mit dem β_2-Zustand abgebaut wird. Die Austrittsarbeit zeigt dies in einem gleichmäßigen Abfallen der $\Delta\varphi$-Kurve.
Die unterschiedlichen Veränderungen der Inselstruktur der komplexen Sauerstoffphase, die aus den beiden verschiedenen Mechanismen folgen, ließen sich an Hand von Profilmessungen des 0,2/3-Reflexes nachweisen.

Für das Auftreten eines Lochfraß-Mechanismus bei der Reaktion der Sauerstoffschicht mit CO sind zwei Voraussetzungen maßgebend:

1) Die Diffusion der Sauerstoffatome muß stark eingeschränkt sein, andernfalls würde ein Konzentrationsausgleich zwischen den sauerstofffreien Bezirken und ihrer Umgebung erfolgen.

2) Die Reaktion von chemisorbierten CO mit O_{ad} muß selektiv an den Inselrändern der Sauerstoffphase ablaufen.

Die Beweglichkeit von Sauerstoffatomen auf Platinoberflächen nimmt unterhalb 450 K stark ab /68/, so daß die 1. Voraussetzung erst beim Unterschreiten dieser Temperaturgrenze erfüllt sein dürfte. Vernachlässigt man unterschiedliche Aktivierungsenergien für ein am Rand und ein inmitten der Sauerstoffphase reagierendes CO-Molekül, so läßt sich ein selektives Reagieren von CO-Molekülen aus der unterschiedlichen Adsorptionsenergie von CO auf dem sauerstoffbedeckten Teil und auf dem sauerstofffreien Teil der Oberfläche erklären. Hierzu muß man annehmen, daß die Diffusion von CO schnell erfolgt gegenüber der Reaktion mit Sauerstoff. Ein CO-Molekül, das aus der Gasphase in den sauerstoffbedeckten Teil der Oberfläche adsorbiert, wird dann, wenn seine Verweilzeit groß genug ist, zu den sauerstofffreien Teilen der Oberfläche diffundieren, wo es mit einer höheren Adsorptionsenergie gebunden ist. Dadurch wird die CO-Konzentration in den sauerstofffreien Teilen der Oberfläche sehr viel höher als in den sauerstoffbedeckten Bezirken sein, was eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit an den Rändern der sauerstofffreien Inseln bedingt, die dadurch ihre Ausdehnung vergrößern können.

Eine Absenkung der Probentemperatur wird, da die Oberflächenreaktion wesentlich stärker aktiviert ist als die Diffusion von CO, die Diffusion von CO relativ zu der Oberflächenreaktion begünstigen. Die Selektivität der Oberflächenreaktion wird dadurch erhöht, was die Änderung des Mechanismus der Oberflächenreaktion bei Absenkung der Temperatur erklärt.

Bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur ist aus dem $\Delta\varphi$-Verhalten und den Reflexprofilen kein Inselmechanismus der Oberflächenreaktion im Verlaufe des Abbaus der komplexen Sauerstoffstruktur ableitbar. Erst mit der Bildung der hex-Phase bei der Reaktion des β_2-Sauerstoffs ordnen sich die Sauerstoffteilchen auf Grund ihrer attraktiven Wechselwirkungskräfte in 1 x 1-Inseln an, die mit der adsorbatfreien hex-Phase koexistieren.

3.5 Zusammenfassung

Im Temperaturbereich von 135 K bis 620 K wurde die Reaktion von auf Pt(100) prädadsorbiertem Sauerstoff mit gasförmigen CO über die Messung der Austrittsarbeit und der LEED-Reflexintensitäten untersucht.
Die Messung der Reaktionskinetik oberhalb Raumtemperatur zeigte dieselben Zusammenhänge, die auch bei Untersuchungen an anderen Platinoberflächen gefunden wurden /50/. Die Reaktionsgeschwindigkeit war oberhalb 350 K von 1. Ordnung in Bezug auf den Partialdruck von CO und von 0. Ordnung in Bezug auf die Sauerstoffkonzentration. Die Reaktionsgeschwindigkeit war in diesem Temperaturbereich durch die Adsorptionsgeschwindigkeit von CO bedingt und dadurch nur schwach temperaturabhängig.

Bei tiefen Temperaturen konnten bei den Titrationsmessungen koexistierende Strukturen von CO und Sauerstoff auf der Oberfläche erzeugt werden. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion ergab einen Wert von 14 $\pm$ 3 Kcal/mol.

Es zeigt sich, daß die Entfernung der Sauerstoffschicht durch reagierendes CO über zwei verschiedene Mechanismen ablaufen kann, die über die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der O_{ad}-Schicht und die temperaturabhängige Selektivität der Oberflächenreaktion erklärt werden können. Während oberhalb Raumtemperatur die Dichte der O_{ad} -Schicht bis zu $\theta_O \sim 0.2$ gleichmäßig durch die Oberflächenreaktion vermindert wurde, ist bei tiefer Temperatur eine Art "Lochfraßmechanismus" für die Reaktion der O_{ad} -Schicht festzustellen, bei dem die Sauerstoffschicht von einzelnen Punkten ausgehend aufgelöst wird.

4. LEED- und Austrittsarbeitsmessungen der kinetischen Oszillationen auf Pt(100)

4.1 Einleitung

Zur Beschreibung von Oszillationen der katalytischen CO-Oxidation wird allgemein angenommen, daß periodische Instabilitäten durch Wechselwirkung zwischen der Aktivität der Oberfläche und den Bedeckungen der Adsorptionsspezies verursacht werden. Eine Vielzahl von Reaktionsmechanismen wurde als mögliche Ursache diskutiert, u.a.:

- ein die Kinetik der Adsorption und Desorption nicht beeinflussender "buffer step" /18/

- eine Änderung des Reaktionsmechanismus mit der Bedeckung /101/

- die Variation der Geschwindigkeitskonstanten mit der Bedeckung /100/

- periodische Änderungen des Adsorptionsverhaltens zweier Sauerstoffzustände /20, 22/

- eine bedeckungsgradabhängige Änderung der Adsorptionswärme /100/

- eine unterschiedliche Zahl der von den Reaktanten benötigten Adsorptionsplätze /19/

Durch mathematische Analysen der aus dem Reaktionsmechanismus abgeleiteten kinetischen Gleichungen konnte die Existenz periodischer Lösungen aufgezeigt werden. Es wurde allerdings nicht nachgewiesen, daß die mikroskopischen Prozesse tatsächlich dem angenommenen Reaktionsmechanismus entsprechen.

Hier herrscht weitgehend Unklarheit und man konnte darauf hoffen, durch Anwendung oberflächenspezifischer Untersuchungsmethoden einen Beitrag zur Klärung der tatsächlichen Ursachen der Oszillationen zu liefern.

4.2. Kinetische Oszillationen bei der katalytischen CO-Oxydation auf Platin-Oberflächen

4.2.1 Hysterese-Effekte bei der Kinetik der CO-Oxydation

Bei der Untersuchung der CO_2-Bildungsrate der katalytischen CO-Oxydation in Abhängigkeit von den Partialdrucken von CO und Sauerstoff und der Probentemperatur wurden Hystereseerscheinung der CO_2-Rate beobachtet /2, 15/, die im folgenden näher betrachtet werden sollen.

In Abb. 4.1 ist die CO_2 - Bildungsrate bei konstant gehaltenem Sauerstoffpartialdruck als Funktion des CO-Partialdruckes aufgetragen /2/. Erhöht man, ausgehend von einem kleinen Anfangswert, den CO-Partialdruck, so steigt die CO_2-Bildungsrate linear mit dem CO-Druck an. Dieses Verhalten ist in Einklang mit Gl. 3.1, nach der die CO_2-Rate einer Kinetik 1. Ordnung bezüglich der CO-Konzentration auf der Oberfläche folgen sollte. Betrachtet man zunächst die bei 380 K und 427 K durchgeführten Messungen, so sieht man, daß die CO_2-Bildungsrate schlagartig auf einen sehr kleinen Wert fällt, sobald der CO-Partialdruck einen bestimmten kritischen Wert $p_{CO,\,crit}$ überschreitet. Bei weiterer CO-Druckerhöhung bleibt die CO_2-Bildungsrate auf diesem kleinen Wert, bzw. fällt noch weiter ab. Verringert man nun den CO-Partialdruck, so steigt an einem bestimmten Punkt die CO_2-Bildungsrate wieder steil an und mündet in den Teil ein, der beim Erhöhen des CO-Partialdruckes gemessen wurde. Der Punkt, an dem die CO_2-Rate wieder ansteigt, liegt unterhalb von $p_{CO,\,crit}$, d.h. man hat einen Hystereseeffekt bei der CO_2-Bildungsrate.

Zur Erklärung des Hystereseeffekts muß man die Entwicklung des CO-Bedeckungsgrades auf der Oberfläche betrachten. Ist der CO-Partialdruck klein, so überwiegt die Sauerstoffadsorption und die CO-Adsorption ist geschwindigkeitsbestimmend für die Bildung von CO_2. Bei Erhöhung des CO-Partialdruckes folgt die CO_2-Bildungsrate dem CO-Druck, bis an einem bestimmten Punkt bei $p_{CO,\,crit}$ die Geschwindigkeit der CO-Absorption die der Oberflächenreaktion übersteigt. Die CO-Bedeckung, die im ansteigenden Teil der CO_2-Rate immer sehr klein war, erreicht nun einen endlichen Wert,

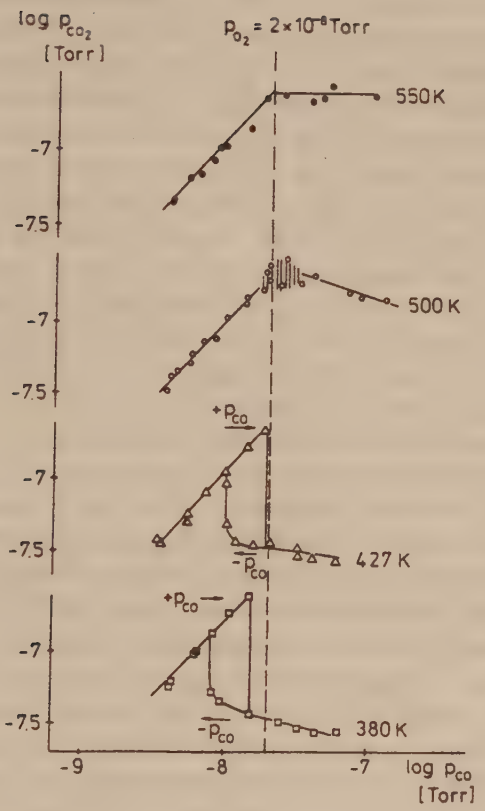


Abb. 4.1 CO_2-Rate als Funktion des CO-Partialdruckes bei verschiedenen Temperaturen (Abb. aus Ref. 2 entnommen).

da mehr CO adsorbiert wird als abreagiert. Gleichzeitig wird durch die inhibierende Wirkung der CO-Bedeckung auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffadsorption die Oberflächenreaktion vermindert, da nun die Geschwindigkeit der Sauerstoffadsorption geschwindigkeitsbestimmend ist für die Oberflächenreaktion. Damit baut sich über eine Rückkopplung, die auf der Inhibierung der Sauerstoffadsorption durch CO_{ad} beruht, sehr schnell ein großer Bedeckungsgrad an CO_{ad} auf, und die CO_2-Produktionsrate geht auf einen sehr kleinen Wert zurück, da die Geschwindigkeit der Sauerstoffadsorption durch die CO-Schicht auf der Oberfläche sehr klein gehalten wird. Die CO_2-Produktionsrate bleibt auf diesem Minimum, bis der CO-Druck soweit vermindert wird, daß durch Desorption und Oberflächenreaktion die CO_{ad}-Schicht wieder von der Oberfläche entfernt ist. Die entscheidenden Punkte dieser Erklärung, das Vorliegen einer kleinen CO-Bedeckung im oberen Hysterese-Ast und einer großen CO-Bedeckung im unteren Hysterese-Ast konnten experimentell verifiziert werden /2/.

Die Oberflächenreaktion zeigt im Hysterese-Bereich ein Zünd-Lösch-verhalten. Die in diesem Bereich gemessenen CO_2-Bildungsraten sind metastabil: Die CO_2-Rate verändert sich im Hysterese-Bereich im Laufe der Zeit auf einen in der Mitte des Hysterese-Bereiches liegenden Wert zu; die Zeitkonstante dieses Vorganges hängt vom Gesamtdruck und von der Oberflächentemperatur ab /2/.

Mit zunehmender Oberflächentemperatur wird der Hysterese-Bereich kleiner bis er, wie Abb. 4.1 zeigt, bei 550 K ganz verschwunden ist. Dies erklärt sich aus der mit ansteigender Temperatur stärker werdenden CO-Desorption, die den Aufbau einer CO-Adschicht auf der Oberfläche begrenzt. Mit höheren Gesamtdrucken wird der Hysterese-Bereich ebenfalls kleiner. Bei der systematischen Untersuchung der Instabilitäten der CO_2-Bildungsrate wurden von J. Rüstig in dem metastabilen Bereich in der Nähe des Maximums der CO_2-Bildungsrate periodische Instabilitäten, sprich Oszillationen gefunden, die im 10^{-4} Torr und 10^{-5} Torr-Bereich gemessen werden konnten /2/. Da die Erklärung des Hystereseverhaltens der CO_2-Produktionsrate wichtig ist in Hinblick auf das Verständnis der kinetischen Oszillationen, lohnt es sich, auf die theoretischen Modelle einzugehen, die sich mit der Hysterese der CO_2-Rate befassen.

Instabilitäten bei der CO-Oxidation auf Platin wurden im 10^{-7} und 10^{-8} Torr-Bereich von verschiedenen Autoren gemessen /15, 16/. Creighton et al. gelang es außerdem, die CO_2-Produktionsraten numerisch an die Meßergebnisse anzupassen /16/.
Die Lösungsmannigfaltigkeit des Gleichungssystems der Langmuir-Hinshelwood-Reaktion wurde von Bykov, Yablouski, Elokhin /17/, Takoudis, Schmidt, Aris /19/ und Suhl et al. /20/ analysiert. Für stationäre Zustände der Reaktion läßt sich das folgende Gleichungssystem aufstellen.

$$(1)\quad 0 = \frac{d\theta_{co}}{dt} = K_1 \cdot p_{co}\,(1 - \theta_{co} - \theta_o) - K_{-1} \cdot \theta_{co} - K_3\,\theta_o\,\theta_{co}$$

$$(2)\quad 0 = \frac{d\theta_o}{dt} = 2\,K_2 \cdot p_{o_2}\,(1-\theta_o-\theta_{co})^2 - K_{-2}\,\theta_o^{\,2} - K_3\,\theta_o \cdot \theta_{co}$$

K_1, K_2 sind dabei die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption, die sich aus der Auftreffrate und dem Anfangshaftkoeffizienten ergeben, K_{-1} enthält den bedeckungsgradunabhängigen Teil der CO-Desorptionsrate, d.i. der Frequenzfaktor und der Exponentialterm mit der Aktivierungsenergie der Desorption. Die Sauerstoffdesorption kann unterhalb 600 K vernachlässigt werden. K_3 ist die Geschwindigkeitskonstante der Langmuir-Hinshelwood-Reaktion.
Die Multiplizität der Reaktionsrate bei $p_{co} < p_{co,\,crit}$ und T 500 K liegt im quadratischen Term der Sauerstoffadsorption. Damit konnte das sprungartige Anwachsen der CO-Bedeckung bei $p_{co} = p_{co,\,crit}$ erklärt werden sowie die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsordnung bei $p_{co} > p_{co,\,crit}$.
Von Eigenberger wurde eine Analyse der Reaktionsmultiplizität der Langmuir-Hinshelwood-Reaktion auf die Oberflächenreaktion

$$qA + pB \rightleftharpoons C$$

angewandt /18/. Er konnte zeigen, daß eine Multiplizität der Reaktionsrate nur für den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, nicht aber für den Eley-Rideal-Typus möglich ist. Das Hystereseverhalten der CO-Oxydation mit dem Zünd-Löschverhalten der CO_2-Produktionsrate konnte reproduziert werden unter der Annahme, daß A und

B dieselben Adsorptionsplätze auf der Oberfläche besetzen und darin in der Adsorption konkurrieren.

4.2.2 Kinetische Oszillationen der CO-Oxydation

4.2.2.1 Bisherige Untersuchungen ohne UHV-Bedingungen

Periodische Reaktionsraten wurden bei der isothermen CO-Oxydation an Pt-, Pd- und Ir -Katalysatoren gefunden /6/. Oszillationen wurden auch bei anderen heterogen katalysierten Reaktionen entdeckt, wie z.B. bei der isothermen Oxidation von H_2 an Platin, Palladium und Nickel /26, 27/ sowie bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen auf polykristallinem Platin und Al_2O_3/Pt /6/. All diese Arbeiten wurden in Druckbereichen zwischen 0.1 Torr und Atmosphärendruck ausgeführt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeiten bis 1977 findet sich in einem Review-Artikel von M. Sheintuch und R.A. Schmitz /6/.
In einigen Arbeiten /21, 22/ wurde die Entstehung von Oszillationen auch aus dem nichtisothermen Verhalten der Probe erklärt. Stabilitätsprobleme chemischer Reaktoren führten dazu, den möglichen Einfluß von Stoff- und Wärmetransportproblemen auf ein stabiles Reaktionsverhalten zu untersuchen /28/.
Auf einige der Arbeiten,die in jüngster Zeit erschienen sind und sich mit oszillatorischem Verhalten der CO-Oxydation auf Platin-Oberflächen befassen, soll im folgenden kurz eingegangen werden.

Adlhoch, Lintz und Weisker berichten über Umsatzoszillation bei der Oxydation von CO auf polykristallinem Platin mit NO im 10^{-4} Torr-Bereich /11/. Die Oszillationen interpretieren sie als Folge der durch chemisorbierten Sauerstoff hervorgerufenen, reversiblen Änderung der Oberflächeneigenschaften, die die Dissoziationsgeschwindigkeit von adsorbierendem NO regeln soll.
In der Gruppe um E. Wicke wurden Hysterese-Effekte und Umsatzoszillationen bei der CO-Oxydation auf Platin-Trägerkatalysatoren im Torr-Bereich gemessen /23, 24/. Als Ursache für die Oszillationen wurden unterschiedliche Reaktivitäten von linear- und

brückengebundenem CO vermutet.
Von Turner, Sales und Maple /7, 8/ wurden Oszillationen mit Periodenlängen im Minutenbereich bei der CO-Oxydation auf polykristallinen Platin-, Palladium- und Iridium-Drähten gefunden. Der Druckbereich bei der Oszillation lag im Bereich von einigen Torr bis 1 atm. Die Oszillationen führten sie auf unterschiedlich stark gebundenen Sauerstoff zurück, wobei im Verlaufe der Reaktion die Probe oxydiert wird und der Sauerstoff der Oxidphase (subsurface oxygen) dann wieder durch Reduktion mit CO entfernt wird. Die verschieden stark gebundenen Sauerstoffzustände bewirken Übergänge zwischen den beiden stationären Lösungen der Langmuir-Hinshelwood-Reaktion, die dann letztlich die Umsatzoszillationen bewirken. Über die Annahme von bestimmten Geschwindigkeitskonstanten konnten sie dabei die beobachteten Oszillationen im Modellexperiment simulieren.

4.2.2.2 Oszillationsmessungen unter UHV-Bedingungen

Oszillationsmessungen an unter Ultrahochvakuum-Bedingungen gereinigten und charakterisierten Platin-Proben wurden von J. Rüstig durchgeführt /1,2/. Die Apparatur, an der diese Messungen ausgeführt wurden war mit einem Quadrupol-Massenspektrometer, einem Augerelektronenspektrometer und einer Kelvin-Sonde zur Messung der Austrittsarbeit ausgerüstet.
Isotherme, kinetische Oszillationen wurden auf polykristallinem Platindraht bei der Untersuchung der kinetischen Instabilitäten der CO-Oxydation im 10^{-4} und 10^{-5} Torr-Bereich gefunden. Parallel zur Messung der Austrittsarbeit, die über die Oberflächenbedeckung Auskunft gibt, wurden die Partialdrucke der beteiligten Gase über ein separat gepumptes Massenspektrometer gemessen. In Abb. 4.2 ist eine Schreiberaufzeichnung der bei 500 K mit $p_{O_2} = 4 \times 10^{-4}$ Torr und $p_{CO} = 1 \times 10^{-4}$ Torr eingestellten Umsatzoszillationen wiedergegeben. Den periodischen Änderungen der CO_2-Rate folgt die Austrittsarbeit, wobei das Maximum der CO_2-Rate mit dem Maximum der Austrittsarbeit korreliert ist.
Mittels sorgfältiger Reinigung der Probe konnten Ca- und Si-

Verunreinigungen eliminiert werden, die die Bildung von Pt-Oxidphasen hervorrufen. Durch Kontrolle des Oberflächenzustandes mit AES nach den Oszillationsmessungen konnte ein Oxidations-Reduktions-Mechanismus wie in den Hochdruckoszillationsmessungen von Sales et al. /7, 8/ mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

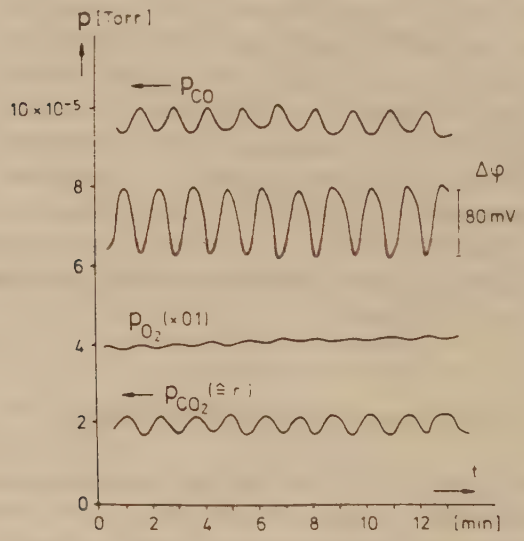


Abb. 4.2 Schreiberaufzeichnung der Oszillationskinetik auf polykristallinem Platin: p_{CO}, p_{O_2}, p_{CO_2} und als Funktion der Zeit, T = 502 K, $p_{O_2} = 4 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{CO} = 1 \times 10^{-4}$ Torr; (Abb. aus Ref. |1|).

Die kinetischen Oszillationen auf polykristallinem Platin konnten im 10^{-5} und 10^{-4} Torr-Bereich in einem Temperaturintervall von 450 K bis T = 530 K erzeugt werden. Die Periodendauer nahm dabei von ca. 200 Sekunden bei 450 K auf ca. 10 Sekunden bei 530 K ab.

Um Aufschluß über mögliche Abhängigkeiten der Oszillationen von der Oberflächenstruktur zu erhalten, wurden auch einkristalline Proben gemessen: ein Pt (111)-Kristall mit ca. 5 - 10 % Stufenanteil und ein Pt (100)-Kristall, der zuvor mit RBS-Messungen in Chalk River untersucht worden war /25/. Es wurde ein ähnliches

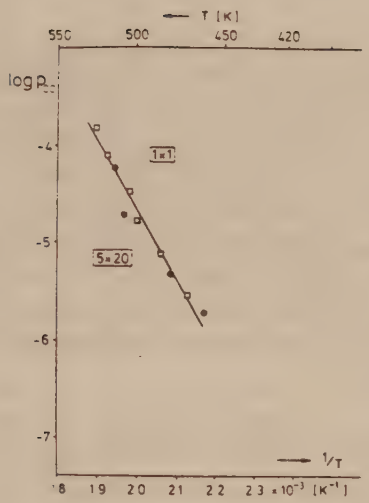


Abb. 4.3 Auftragung log p_{CO} gegen 1/T für Pt(100); die Quadrate geben die Isostere für θ_{CO} = 0.50, mit reinem CO an; die Kreise markieren die Bedingungen unter denen Oszillationen mit maximaler $\Delta\varphi$ -Amplitude gemessen wurden.

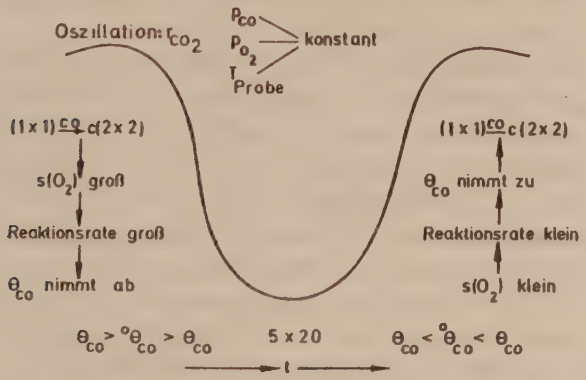


Abb. 4.4 Die Einzelschritte der kinetischen Oszillationen auf Pt(100) mit dem schematischen Verlauf der Austrittsarbeit.

(Die Abbildungen 4.3 und 4.4 sind Ref. 1 und Ref. 2 entnommen.)

Frequenzverhalten bei diesen Einkristallen gemessen, aber deutliche Unterschiede traten in der Höhe der $\Delta\varphi$ -Amplitude der Oszillationen auf. Während die Pt (111)s-Oberfläche mit ca. 20 mV Amplitude deutlich unter dem Maximalwert der polykristallinen Probe lag, der 80 mV betrug, wurden auf der Pt (100)-Oberfläche mit 150 mV $\Delta\varphi$ -Amplitude die größten $\Delta\varphi$ -Änderungen gemessen. Diese starke Strukturabhängigkeit der kinetischen Oszillationen war ein erster Hinweis auf den möglichen Mechanismus der Oszillationen und gab zu weiteren Untersuchungen Anlaß.

4.2.2.3 Vorschlag eines Mechanismuses für die kinetischen Oszillationen über Strukturänderungen der Oberfläche

Es wurde bereits ausgeführt, daß die reine Pt (100)-Oberfläche in zwei Konfigurationen auftritt, in einer metastabilen 1 x 1-Oberfläche und in einer stabilen hex-Phase, die sich um mindestens zwei Größenordnungen im Anfangshaftkoeffizienten für die dissoziative Sauerstoffadsorption unterschieden.

Um Aufschluß über die Beteiligung des Phasenüberganges an den Oszillationen zu erhalten, wurde an einer anderen mit LEED ausgerüsteten UHV-Kammer, die aber nicht für Hochdruckexperimente geeignet war, der durch CO induzierte Phasenübergang hex ⟷ 1 x 1 an einem zweiten Pt (100)-Kristall mit einem computergesteuerten Video-LEED-System gemessen /13, 14/. Hierbei wurde gefunden, daß durch Adsorption von CO die hex-Phase in eine 1x1-Struktur des Substrats umgewandelt wird und diese wiederum durch Entfernung von CO in die hex-Phase reversibel zurückverwandelt werden kann. In den Gleichgewichtsmessungen mit CO trat eine Hysterese der Phasenumwandlung auf, die mit dem bereits bei der O_2-Adsorption diskutierten Energieschema einer höheren Adsorptionsenergie von CO auf der 1 x 1 - Phase zu erklären ist. Der Energieunterschied beträgt etwa 10 Kcal/mol und ist auch für den Inselbildungsprozeß von chemisorbierten CO auf der hex-Phase verantwortlich, der als 'nucleation trapping' bezeichnet wird /13/.

In Abb. 4.3 ist die einem Bedeckungsgrad von 0,5 entsprechende

Isostere , die den Gleichgewichtsmessungen von CO auf Pt (100) entstammt , in ein log p_{CO} -1/T - Diagramm eingetragen. Diese Punkte liegen in der Temperatur etwas unterhalb des durch CO-Adsorption induzierten Phasenüberganges hex→1 x 1 der Pt (100)-Oberfläche. Mit eingetragen in das Diagramm sind die p_{CO}, T-Bedingungen bei denen die maximale Amplitudenhöhe der Oszillationen auf Pt (100) gemessen wurde. Es ist offensichtlich, daß diese beiden Bedingungen in sehr guter Übereinstimmung stehen. Damit lag es nahe, auf gleiche Mechanismen zu schließen, durch die diese Bedingungen festgelegt sind.

Es wurde ein Mechanismus der kinetischen Oszillationen auf Pt(100) vorgeschlagen, in dem der Phasenübergang hex→1 x 1 die treibende Kraft darstellt. In Abb. 4.4 ist das entsprechende Schema einer Oszillationsperiode mit dem Mechanismus der Phasenumwandlung dargestellt. Entscheidend für das wirksame Eingreifen des Phasenüberganges in den oszillatorischen Ablauf ist die Tatsache, daß der dissoziative Haftkoeffizient von Sauerstoff sehr stark von der Struktur des Substrats abhängt.

Liegt der Bedeckungsgrad an CO über dem kritischen Wert, der zur Aufrechterhaltung einer 1 x 1 - Struktur notwendig ist, weist die Pt (100) - Oberfläche einen hohen Haftkoeffizienten für die Sauerstoffadsorption auf. Die Reaktionsrate, die unter diesen Bedingungen gleich der Geschwindigkeit der Sauerstoffadsorption ist, ist gleichfalls hoch und der Bedeckungsgrad an CO nimmt ab. Sobald er unter den kritischen Bedeckungsgrad fällt, relaxiert die Oberfläche in die hex-Struktur. Auf dieser Phase ist der Haftkoeffizient für Sauerstoff sehr klein. Die Reaktionsrate ist damit kleiner als die Adsorptionsgeschwindigkeit von CO. Dies führt zum Aufbau einer CO-Bedeckung, die die Transformation der hex-Phase in die 1 x 1 - Struktur bewirkt, sobald der kritische Bedeckungsgrad von CO überschritten ist. Damit ist eine Oszillationsperiode durchlaufen.

Damit dieser Mechanismus funktionieren kann, muß der Gleichgewichtsbedeckungsgrad von CO in der Nähe eines kritischen Bedeckungsgrades für die Phasentransformation hex →1 x 1 liegen. Die Änderungen der Austrittsarbeit werden in diesem Schema allein durch die CO-Bedeckung verursacht, während der Anteil der Sauerstoffbedeckung auf der Oberfläche immer sehr klein ist.

4.3 Der Nachweis des Phasenüberganges hex⇌1 x 1 bei den kinetischen Oszillationen mit Hilfe von LEED

4.3.1 Die Erzeugung von Oszillationen

Aus dem Vorliegen gemeinsamer Druck- und Temperaturbedingungen für den durch CO-Adsorption induzierten Phasenübergang hex ⇌1 x 1 und für die maximale $\Delta\varphi$ -Amplitude der Oszillationen war auf die Verknüpfung der Oszillationen mit dem Phasenübergang der Pt (100)-Oberfläche geschlossen worden. Daraus wurde ein Mechanismus für den Ablauf der Oszillationen abgeleitet, in dem die Strukturänderung der Platinoberfläche die treibende Kraft für die oszillatorische Änderung der Umsatzrate darstellte. Dieser Mechanismus war insofern rein hypothetischer Natur, als kein direkter experimenteller Beweis für eine Strukturänderung der Pt (100)-Oberfläche im Verlauf einer Oszillationsperiode vorhanden war. Durch direkte Beobachtung des Beugungsbildes der Oberflächenstruktur mit Hilfe von LEED während des Ablaufes der Oszillationen sollte der Zusammenhang zwischen der Strukturänderung der Pt (100)-Oberfläche und den Umsatzoszillationen bewiesen werden. Parallel zu diesem Vorhaben liefen die Messungen einer anderen Gruppe, der von P. Norton in Chalk River in Kanada, die versuchte, die Strukturänderung der Oberfläche mittels Rutherford-Backscattering (RBS) nachzuweisen.

Die erfolgreiche Erzeugung von isothermen kinetischen Oszillationen im 10^{-4} Torr-Bereich hing, wie vorausgegangene Messungen gezeigt hatten /2/, sehr kritisch von den Temperatur- und Partialdruckbedingungen ab. Als empfindliche Meßsonde für das Einstellen oszillatorischer Bedingungen hatte sich dabei die Messung der Elektronenaustrittsarbeit der Pt (100)-Oberfläche erwiesen. Der Plan für das experimentelle Vorgehen beim Nachweis des Phasenüberganges sah vor, stabile Oszillationen über die Messung der Austrittsarbeit einzustellen und dann den Kristall vor den LEED-Schirm zu drehen, um dort die während der Oszillationen auftretenden Strukturänderungen über das LEED-Bild verfolgen zu können.

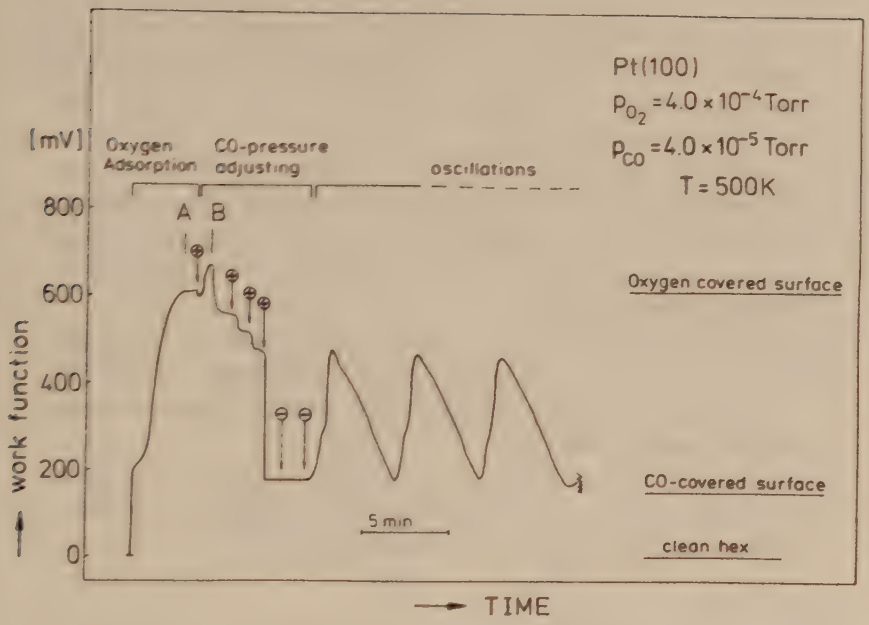


Abb. 4.5 Verlauf der Austrittsarbeit beim Einstellen der Oszillationen.

In Abb. 4.5 ist dargestellt, wie an Hand der Messung der Austrittsarbeit die Einstellung stabiler Oszillationen erfolgte. Der steile Anfangsanstieg, der bei der Sauerstoffadsorption zu beobachten ist, ist auf den hohen Defektanteil der in /11/-Richtung um ca. 4° fehlorientierten Pt (100)-Oberfläche zurückzuführen. Nach Sättigung der Oberfläche mit Sauerstoff wird der Partialdruck von CO schrittweise erhöht. Hierbei leitet man zunächst einen leichten Anstieg der Austrittsarbeit um ca. 50 mV ein, die bei weiterer Erhöhung des CO-Partialdruckes in Stufen absinkt, bis bei Erreichung eines bestimmten Punktes die Austrittsarbeit einen Sprung um mehr als 200 mV abwärts macht auf ein Plateau, auf dem die Austrittsarbeit dann auch bei weiterer Erhöhung des CO-Partialdruckes stehen bleibt. Die Lage dieses $\Delta\varphi$ -Niveaus entspricht dem der CO-bedeckten Oberfläche. Durch vorsichtiges,

schrittweises Reduzieren des CO-Druckes, das zunächst zu keinerlei Reaktionen der Austrittsarbeit führt, läßt sich ein Wiederanstieg der Austrittsarbeit einleiten, der sich in stabilen Oszillationen der Austrittsarbeit fortsetzt.
In dem hier beschriebenen Experiment wurden Oszillationen bei T = 500 K, $p_{CO} = 4 \times 10^{-5}$ Torr und $p_{O_2} = 4.0 \times 10^{-4}$ Torr eingestellt. Vergleicht man die p_{CO}, T-Bedingungen mit der in Abb. 4.3 aufgetragenen Isosteren für $\theta_{CO} = 0{,}50$, so liegen diese auf der entsprechenden Meßgeraden.
Die Amplitude der eingestellten $\Delta\varphi$-Oszillationen betrug 300 mV; das ist mehr als der doppelte Wert der Amplitude, die bei den bislang auf Pt (100) durchgeführten Oszillationsexperimenten maximal gemessen wurde /2/.
Nachdem die Oszillationen ein stabiles Verhalten zeigten, wurde der Pt (100)-Kristall in die LEED-Position gedreht und die Veränderungen des Beugungsbildes mit LEED beobachtet.

4.3.2 Ergebnisse der LEED-Messung

Das Reflexbild der Pt (100)-Oberfläche zeigte in der Tat periodische Änderungen der Oberflächenstruktur von der hex-Phase zur c (2 x 2)-Struktur und umgekehrt, deren Zeitdauer gleich der Periodenlänge der $\Delta\varphi$ -Oszillationen war. Das LEED-Schirmbild wurde über eine Zeitdauer von ca. 30 min. mit einem Videorecorder aufgezeichnet. Danach wurde der Kristall wieder in die $\Delta\varphi$ -Position zurückgedreht und kontrolliert, ob die Periode der $\Delta\varphi$-Oszillationen unverändert geblieben war. Dies war der Fall, so daß eine Korrelation der $\Delta\varphi$ -Messung mit den LEED-Daten möglich war.

Die Bandaufzeichnung wurde nach dem Experiment über das computergesteuerte Video-System ausgewertet. Abb. 4.6a zeigt das Beugungsbild der c (2 x 2)-Struktur, die CO bei einem Bedeckungsgrad von 0,5 auf Pt (100) erzeugt. Das Reflexmuster der reinen Pt (100)-Oberfläche mit ihrer quasihexagonalen Anordnung der Oberflächenatome ist in Abb. 4.6b dargestellt. Die Elementarzelle der hex oder 5 x 20 bzw. 5 x 25 genannten Struktur kann in zwei sym-

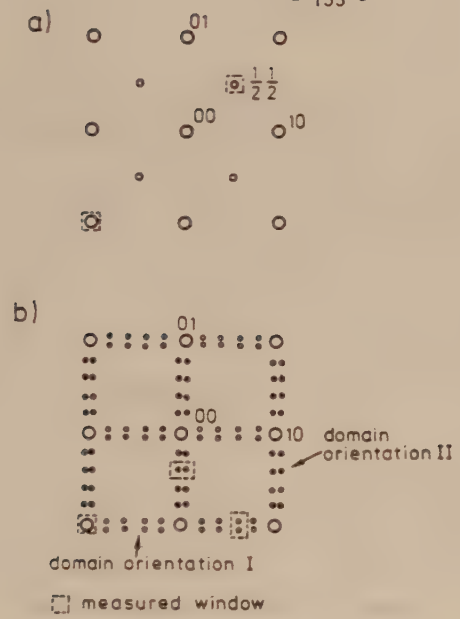


Abb. 4.6 a) LEED-Muster der c(2 x 2)-Struktur von CO auf Pt(100) (θ_{CO} = 0.50)

b) LEED-Muster der hex-Phase von Pt(100)

metrischen, um 90° verdrehten Orientierungen zu den Grundgittervektoren der Oberfläche liegen. Dies erzeugt zwei Sätze von Reflexen im LEED-Bild, die in Abb. 4.6 mit vollen und leeren Kreisen gezeichnet sind. Mit dem Video-LEED-System wurden die Intensitäten der Reflexe gemessen, indem die Bildschirmhelligkeit in den in Abb. 4.6 gestrichelt eingezeichneten Bezirken aufsummiert und als Datenpunkt abgespeichert wurde.

Der Verlauf der so gemessenen Reflexintensität ist in Abb. 4.7b wiedergegeben. Die c (2 x 2)-Struktur und die hex-Struktur sind in einem periodischen Wechsel als Oberflächenstruktur präsent. Der Vergleich mit den in 4.7a gezeigten $\Delta\varphi$-Oszillationen zeigt, daß die Periode der Strukturänderung gleich der Periode der Änderungen der Austrittsarbeit ist.

Die in Abb. 4.7 vorgenommene Zuordnung der Phasenbeziehung zwischen den $\Delta\varphi$-Oszillationen und den Änderungen der LEED-Intensität wurde nachträglich hergestellt. Sie ergab sich einmal aus

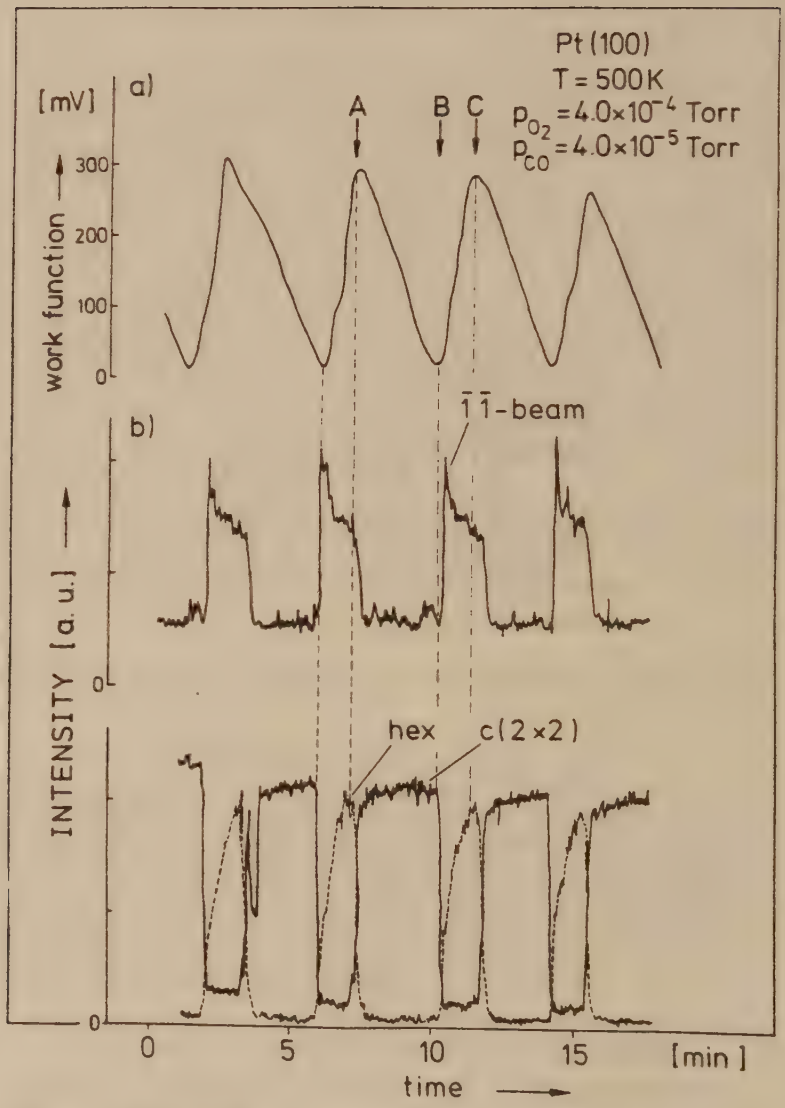


Abb. 4.7 Verlauf der LEED-Reflexintensitäten (E = 63 eV) und der Austrittsarbeit bei kinetischen Oszillationen auf Pt(100).

der Tatsache, daß bei Erhöhung des CO-Partialdruckes während der Oszillationen, die Austrittsarbeit auf dem Niveau des Minimums der $\Delta\varphi$ -Oszillationen stehenbleibt und hier folglich eine c (2 x 2)-Struktur vorliegen muß. Dieser Zusammenhang wurde durch entsprechende LEED-Experimente verifiziert. Zum anderen zeigten eine ganz Reihe von Messungen, in denen die LEED-Intensität zeitlich mit der Austrittsarbeit korreliert werden konnte, daß der Anstieg der hex-Intensität zusammenfällt mit dem Anstieg der Austrittsarbeit (s. 4.4). Die abgebildeten Kurven zeigen, daß der $\Delta\varphi$ -Verlauf einer Periode in zwei Abschnitte zerfällt, in einen kurzen ca. 70 sec. dauernden Anstiegen der Austrittsarbeit von B nach C und in einen ca. 3 min. langen Abschnitt von A nach B, in dem die Austrittsarbeit wieder abfällt. Die beiden unterschiedlich langen Abschnitte finden sich auch in den Intensitätsänderungen der Reflexe. Hier sind es die Zeitabschnitte, in denen die hex- bzw. c (2 x 2)-Phase stabil ist.

Die Herstellung einer Phasenbeziehung zwischen den in Abb. 7a und 7b dargestellten Kurven wurde so vorgenommen, daß das Minimum der Austrittsarbeit zusammenfällt mit der Auflösung der c (2 x 2)-Struktur. Da die Austrittsarbeit und die LEED-Intensitäten nicht simultan gemessen werden konnten, ist es möglich, daß ein kleiner Phasenunterschied zwischen den beiden in Abb.4.7 wiedergegebenen Meßkurven besteht.

Das LEED-Schirmbild wies bei den im 10^{-4} Torr-Bereich bei T= 500 K durchgeführten Oszillationsexperimenten scharfe Reflexe der c(2 x 2)-Struktur und der hex-Phase mit einer niedrigen Untergrundhelligkeit auf. Abb. 4.8 zeigt zwei Aufnahmen des LEED-Schirmbildes bei den Oszillationen, die von Videoaufzeichnungen abfotografiert wurden. Die Bilder wurden in Oszillationsphasen gemacht, in denen die hex-Phase in die c (2 x 2)-Struktur umgewandelt wurde. Das Reflex-Muster der hex-Phase ist voll entwickelt mit scharfen Reflexen ohne Anzeichen einer teilweisen Unordnung.

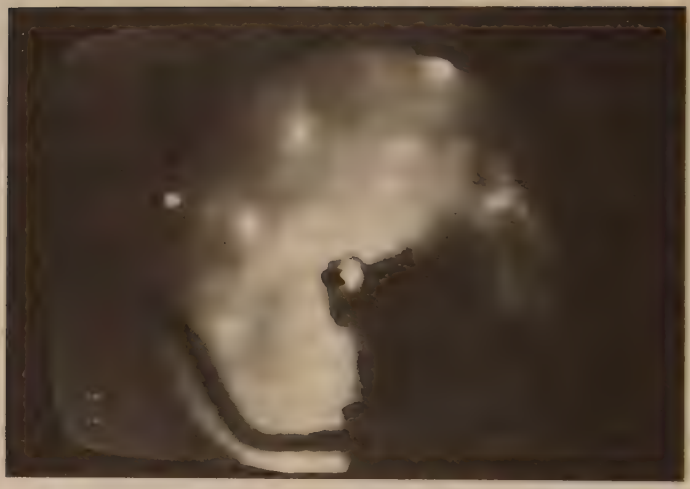


Abb. 4.8 a

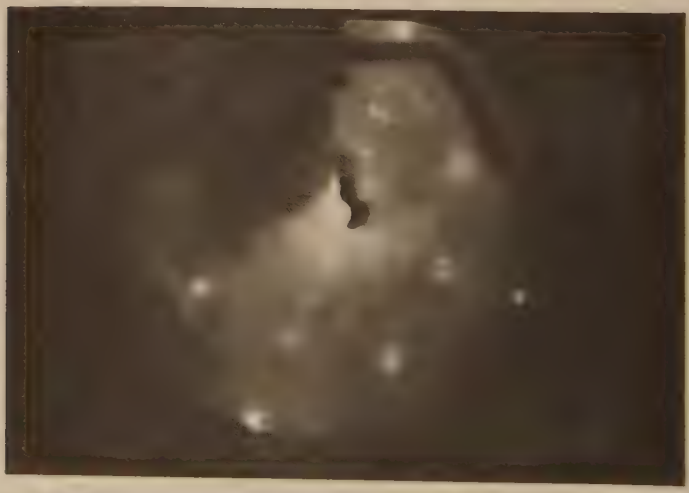


Abb. 4.8 b

Abb. 4.8 Aufnahmen des LEED-Schirmbildes während des Phasenüberganges bei Oszillationen auf Pt(100), T = 500 K $p_{O_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ Torr, $p_{CO} = 4 \times 10^{-5}$ Torr, E = 38 eV.

Der in Abb. 4.7 dargestellte Zusammenhang zwischen den Intensitätsänderungen der LEED-Reflexe und der Austrittsarbeit der Fläche zeigt stetige Veränderungen von $\Delta\Phi$ im Verlauf einer Oszillationsperiode, aber "abrupte" Wechsel der Oberflächenstruktur.

Von Punkt A, dem Maximum der Austrittsarbeit bis zum Punkt B, dem Minimum der Austrittsarbeit, findet eine gleichmäßige $\Delta\Phi$-Abnahme statt, während in diesem Abschnitt die c(2 x 2)-Struktur mit konstanter Intensität auf der Oberfläche vorliegt. Im Punkt B geht die c(2 x 2)-Intensität in einer sehr kurzen Zeitspanne auf Null zurück und die hex-Phase bildet sich, die ihr Intensitätsmaximum im Punkt C erreicht. Gleichlaufend mit der Entwicklung der hex-Intensität steigt von B nach C die Austrittsarbeit an und erreicht zusammen mit der hex-Intensität im Punkt C ein Maximum.
In einem sehr raschen Übergang wird nun die c(2 x 2)-Struktur aufgebaut, während gleichzeitig die hex-Phase verschwindet. Danach ist die Ausgangssituation von Punkt A wiederhergestellt, d.h. es wurde eine volle Oszillationsperiode durchlaufen.

Die Veränderungen der Oberflächenstruktur, die bei den Oszillationen stattfinden, spiegeln sich auch im Intensitätsverhalten der Grundgitterreflexe wider.
Die Intensität des 11-Reflexes in Abb. 4.7 steigt beim Zusammenbruch der c(2 x 2)-Struktur scharf an und erreicht ein kurzzeitiges Maximum, bevor sie mit der Ausbildung der hex-Phase wieder auf einen niedrigeren Wert zurückkehrt. Daraus folgt, daß zwischen dem Zerfall der c(2 x 2)-Struktur und der Bildung der hex-Phase eine Zwischenphase existieren muß, die den Intensitätsanstieg des Grundgitterreflexes bewirkt.
Wird ein Pt(100)-Kristall in CO über 500 K hochgeheizt, dann durchläuft die Intensität der Grundgitterreflexe in dem Übergangsgebiet, in dem die c(2 x 2)-Struktur verschwindet und sich die hex-Phase ausbildet, ebenfalls ein relatives Maximum /13/. Die

Erklärung einer weitgehend adsorbatfreien 1 x 1-Zwischenphase, die den Intensitätsanstieg der ganzzahligen Reflexe hervorruft, läßt sich auch auf die Situation in Abb. 4.7 übertragen, wo der Abbau der c(2 x 2)-Struktur ebenfalls mit einem Intensitätsanstieg eines Grundgitterreflexes verbunden ist.
Es wurde bereits ausgeführt, daß Intensitätsveränderungen der Grundgitterreflexe, die sehr stark von der Elektronenenergie abhängen, von einer Reihe von Faktoren bestimmt werden und deshalb auch andere Ursachen für den Intensitätsanstieg des 11-Reflexes in Abb. 4.7 in Betracht gezogen werden müssen. Die Annahme einer sauerstoffreichen Zwischenphase, mutmaßlich der 1 x 1-Struktur, die bei voll belegtem β_2-Zustand auf der Oberfläche vorliegt, scheint mit dem Verlauf der Austrittsarbeit nicht übereinzustimmen, kann aber dennoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da, wie in 4.7 noch gezeigt werden wird, eine räumlich inhomogene Adsorbatverteilung mit den Oszillationen verbunden ist.

Die hex-Phase kann in zwei Domänenorientierungen, die gegeneinander um 90° verdreht sind, auf der Oberfläche vorliegen. Kleine Unterschiede in der Oberflächenstruktur von Pt(100)-Kristallen, die von der Präparation der Oberflächen herrühren, können zur Entstehung einer Vorzugsorientierung führen, wie es an verschiedenen Pt(100)-Kristallen schon beobachtet wurde /36/.
In dem Oszillationsexperiment wurde die Bildung der beiden Domänenorientierungen an Hand der Intensitätsentwicklung des $0,\overline{2/5}$- und des $3/5,\bar{1}$-Reflexes verfolgt, die in Abb. 4.9. wiedergegeben ist.

Bei t = 70 sec beginnt die Bildung der hex-Phase mit der Domänenorientierung I, die bei t = 180 sec wieder verschwindet. Die hex-Domänen mit der Orientierung II werden mit einer deutlichen zeitlichen Verzögerung von etwa 20 sec gebildet, es scheint aber bemerkenswert, daß beide Orientierungen dann gleichzeitig wieder verschwinden.

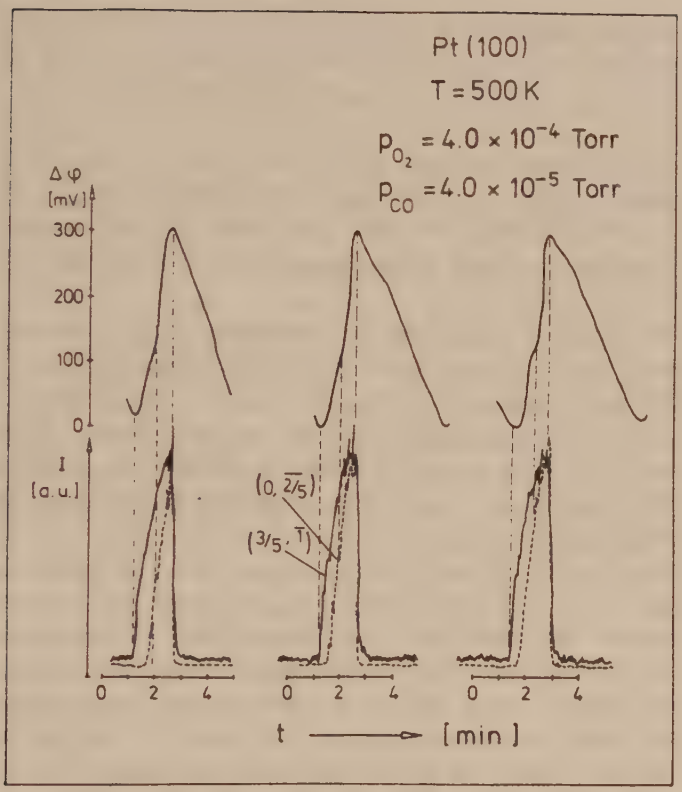


Abb. 4.9 Intensitätsentwicklung der beiden hex-Domänen bei den kinetischen Oszillationen. Eine Korrelation mit dem Verlauf der Austrittsarbeit ist angedeutet.

Ein unterschiedliches Verhalten der beiden Domänenorientierungen der hex-Phase wurde nur bei der facettierten Pt(100)-Oberfläche beobachtet, nicht jedoch an dem auf 1/2° genau orientierten Pt(100)-Kristall.

Bei der Interpretation der Meßdaten in Bezug auf die Oberflächenvorgänge ist die Größe des Oberflächenbereichs mit in Betracht zu ziehen, der von der jeweiligen Meßmethode analysiert wird.

Der Flächenbereich, über dessen Austrittsarbeit mit der Kelvin-Sonde gemittelt wird, läßt sich abschätzen zu etwa 25 mm^2; der mit dem Elektronenstrahl der LEED-Kanone erfaßte Teil der Oberfläche ist fast zwei Größenordnungen kleiner im Bereich $< 1\ mm^2$.

Das Auftreten von mit der $\Delta\varphi$-Sonde meßbaren Oszillationen setzt eine räumliche Organisation des Oszillationsgeschehens auf der Oberfläche voraus, andernfalls würden sich - bei Annahme willkürlicher Phasenbeziehungen zwischen den verschiedenen Teilen der Oberfläche - die einzelnen $\Delta\varphi$-Beiträge dieser Teile zu Null addieren, bzw. bei nur unvollständiger Organisation zu einem unregelmäßigen $\Delta\varphi$-Verlauf führen.
Aus der großen $\Delta\varphi$-Amplitude von 300 mV, die hier gemessen wurde, kann man schließen, daß mindestens im Bereich der $\Delta\varphi$-Sonde, die gesamte Oberfläche mit einer einheitlichen Phasenbeziehung an den Oszillationen beteiligt sein mußte. Dieser Zusammenhang wurde verifiziert, indem während der Oszillationen durch Verschieben der Probe verschiedene Teile der Oberfläche mit dem LEED-Elektronenstrahl analysiert wurden. Es zeigte sich, daß bei den Messungen mit 300 mV $\Delta\varphi$-Amplitude die Strukturänderungen der Oberfläche sich in einheitlicher Weise über die gesamte Kristalloberfläche erstreckten.

Im Regelfall waren bei Messungen der Oszillationen mit Hilfe der Austrittsarbeit wesentlich kleinere Amplituden zu beobachten, die zwischen 100 und 150 mV betrugen. An die Stelle von regelmäßigen $\Delta\varphi$-Oszillationen trat dabei oft ein Gewirr von $\Delta\varphi$-Schwankungen, die ein chaotisches Frequenz- und Amplitudenverhalten aufwiesen.

Die Messung der LEED-Intensitäten bei Oszillationen mit 100 bis 150 mV Amplitude zeigte auf der Oberfläche ein gleichzeitiges Vorhandensein der hex- und c(2 x 2)-Struktur an, deren Intensitäten aber ebenfalls oszillierten. Die kleinere $\Delta\varphi$-Amplitude dieser Oszillationen kann somit aus der Tatsache erklärt werden, daß die Oberfläche bei diesen Bedingungen nicht einheitlich an den Oszillationen beteiligt ist.
Messungen der Oszillationen, in denen der LEED-Elektronenstrahl über die Oberfläche geführt wurde, demonstrierten sehr unterschiedliche Organisationsgrade der Oberflächenvorgänge.
Unter bestimmten Bedingungen waren Bereiche der Kristalloberfläche zu beobachten, die keinerlei Änderungen ihrer Oberflächenstruktur zeigten, während andere Teile sehr unregelmäßige Intensitätsschwankungen der c(2 x 2)- und hex-Struktur erkennen ließen.
Der teilweise zu beobachtende unregelmäßige Verlauf der $\Delta\varphi$-Oszillationen erklärt sich dann damit, daß die $\Delta\varphi$-Sonde über einen großen Bereich lokal unterschiedlicher Ozillationen mittelt, deren $\Delta\varphi$-Beiträge sich zu einem aperiodischen Gesamtverlauf addieren.

4.3.3 Diskussion

4.3.3.1 Änderung der Sauerstoffbedeckung

Die große Amplitude der $\Delta\varphi$-Änderung, die innerhalb einer Oszillationsperiode 300 mV beträgt, zeigt zweifellos, daß die Oszillationen der Umsatzrate mit großen Konzentrationsänderungen der reagierenden CO_{ad} - und O_{ad}-Teilchen auf der Oberfläche verbunden sind.

Die gesamte $\Delta\varphi$-Änderung setzt sich dabei zusammen aus den Beiträgen der Adsorbatkomplexe von O_{ad} und CO_{ad} und aus dem Beitrag des Substratgitters, das als hex-Phase eine um 160 mV höhere Austrittsarbeit bes itzt als in der 1 x 1-Struktur /13/. Die

$\Delta\varphi$-Änderungen, die auf der Pt(100)-Oberfläche durch O_2-Adsorption bzw. CO-Adsorption herbeigeführt werden können, sind in Abb. 4.10 schematisch dargestellt.

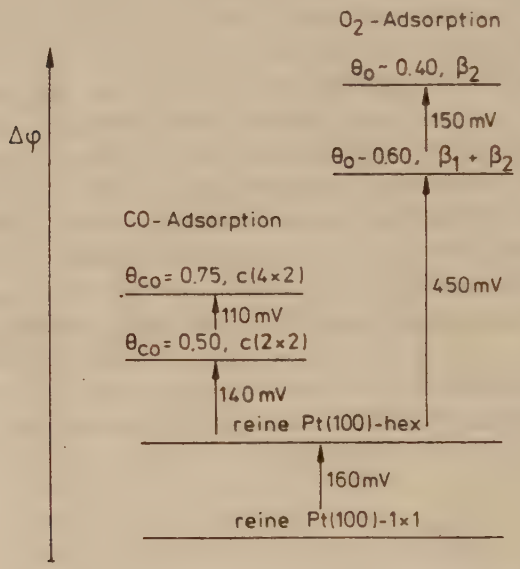


Abb. 4.10 $\Delta\varphi$-Änderung der Pt(100)-Oberfläche bei Adsorption von CO bzw. O_2. Die Werte entstammen den in dieser Arbeit durchgeführten Hysterese-Messungen. Die $\Delta\varphi$-Differenz zwischen den beiden reinen Oberflächenstrukturen wurde Ref. 13 entnommen.

Nimmt man als Ausgangsniveau die Austrittsarbeit der reinen hex-Phase und vergleicht die maximale $\Delta\varphi$-Änderung von 140 mV, die

durch eine c(2 x 2)-Struktur von CO verursacht wird mit der Amplitude der Oszillationen von 300 mV, so kann die große Änderung der Austrittsarbeit bei den Oszillationen nur durch eine Sauerstoffbedeckung verursacht worden sein.
Der Sauerstoffanteil an der Oberflächenbedeckung tritt nur in der Messung der Austrittsarbeit, nicht aber im LEED-Bild in Erscheinung.
Die in 3.3 diskutierten Messungen der Reaktion von CO mit präadsorbiertem Sauerstoff zeigten, daß bei T = 500 K der β_1-Sauerstoff, der mit dem Auftreten einer mit LEED beobachtbaren Überstruktur verbunden ist, vor dem β_2-Sauerstoff reagiert und eine mit β_2-Sauerstoff bedeckte Oberfläche, die im LEED-Bild keine Überstrukturreflexe aufweist, als Zwischenstufe der Titration im $\Delta\varphi$-Maximum zu beobachten ist.
Die selektive Entfernung des β_1-Sauerstoffs ist auch beim Einstellen der Oszillationen in Abb. 4.5 an dem $\Delta\varphi$-Anstieg bei Erhöhung des CO-Partialdruckes zu beobachten.
Von Norton et al. wurden in einem analog durchgeführten Experiment mit Hilfe von NMA-Messungen die Sauerstoffkonzentrationen in den Punkten A und B von Abb. 4.5 $\theta_{O,A}$ = 0,61 $\pm$ 0,05 und $\theta_{O,B}$ = 0,36 $\pm$ 0,05 ermittelt /93/. Diese Differenz ist in Übereinstimmung mit der Größe des β_1-Anteils, der ca. 0,2 Monolagen ausmacht /39/.

Der β_1-Sauerstoff spielt demnach bei den Oszillationen offensichtlich keine Rolle, die $\Delta\varphi$-Änderungen werden hauptsächlich durch den wechselnden Anteil des β_2-Sauerstoffs verursacht, der aber keine mit LEED beobachtbare Überstruktur erzeugt.

Für die Beschreibung der Änderung der Sauerstoffkonzentration im Verlauf einer Oszillationsperiode läßt sich aus dem LH-Mechanismus der Oberflächenreaktion eine stark vereinfachte Reaktionskinetik der CO_2-Bildung ableiten.
Benennen wir die CO_2-Produktionsrate mit r, so ergibt sich

Gl. 4.1 $$\frac{d|O_{ad}|}{dt} = K_1 \cdot s_{O_2} \cdot p_{O_2} - r$$

Gl. 4.2 $$\frac{d|CO_{ad}|}{dt} = K_2 \cdot s_{CO} \cdot p_{CO} - r - K_D |CO_{ad}|.$$

Die Haftkoeffizienten s_{O_2} und s_{CO} sind Funktionen von $|O_{ad}|$ und $|CO_{ad}|$, K_1 und K_2 stellen Proportionalitätsfaktoren für die Auftreffrate des entsprechenden Gases dar. K_D ist der Frequenzfaktor der CO-Desorption.

Die CO_2-Produktionsrate r hängt ab von der Verteilung der reagierenden Teilchen auf der Oberfläche und ist deshalb keine einfache Funktion von $|CO_{ad}|$ und $|O_{ad}|$.
Nicht berücksichtigt sind Diffusionsvorgänge und räumlich variierende Konzentrationen.

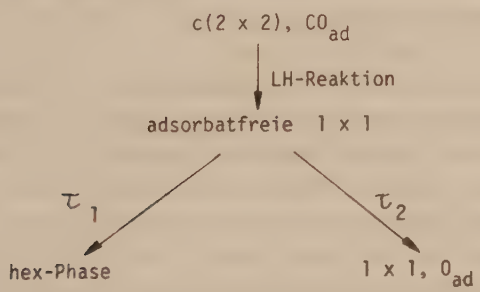
Zerlegt man eine Oszillationsperiode in Abb. 4.7 in einem Teilabschnitt von A nach B, in dem die Austrittsarbeit sinkt, und in einen Teilabschnitt von B nach C, in dem die Austrittsarbeit ansteigt, so kann man einmal die Bildung von chemisorbiertem Sauerstoff und einmal den Abbau von chemisorbierten Sauerstoff diesen Abschnitten zuordnen.
In der Oszillationsphase von A nach B nimmt die Austrittsarbeit kontinuierlich ab. Hier ist die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion r größer als die Adsorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff, wodurch sich die Oberflächenbedeckung an O_{ad} fortlaufend verringert. Die Intensität der c(2 x 2)-Struktur bleibt in diesem Bereich gleichmäßig hoch.
Im Minimum der Austrittsarbeit am Punkt B erreicht die Sauerstoffbedeckung der Oberfläche ihren kleinsten Wert. Hier bricht die c(2 x 2)-Struktur schlagartig zusammen und die Oberfläche wandelt sich um in die hex-Phase. Parallel zu der Entwicklung der hex-Phase, die etwa 1 1/2 min. in Anspruch nimmt, steigt die

Austrittsarbeit an bis zum $\Delta\Phi$-Maximum in C. In diesem Abschnitt, in dem erneut eine Sauerstoffbedeckung aufgebaut wird, muß daher die Geschwindigkeit der Sauerstoffadsorption $K_1 \cdot s_{O_2} \cdot p_{O_2}$ schneller sein als die Rate r der Oberflächenreaktion.

4.3.3.2 Entstehung der hex-Phase

Es erscheint zunächst einigermaßen unverständlich, warum die Bildung der hex-Phase und der Sauerstoffbedeckung parallel ablaufen sollen, da der Haftkoeffizient von Sauerstoff gerade auf der hex-Phase sehr klein ist.
Geht man zurück auf die Ausgangssituation in Punkt B bei der Auflösung der c(2 x 2)-Struktur, so war dort aus dem Intensitätsanstieg des $\overline{11}$-Reflexes auf die Existenz einer kurzlebigen Zwischenstufe geschlossen worden, für die eine weitgehend adsorbatfreie 1 x 1-Struktur in Betracht kommt.

Ausgehend von der Existenz der fast adsorbatfreien 1 x 1-Struktur lassen sich zwei mögliche Reaktionswege diskutieren, die in nachfolgendem Schema dargestellt sind.



Eine adsorbatfreie 1 x 1-Struktur der Pt(100)-Oberfläche ist metastabil und wandelt sich in die hex-Struktur um. Andererseits ist der Haftkoeffizient von Sauerstoff auf der adsorbatfreien 1 x 1-

Phase mit $s_{O_2,\ 1\times1} \sim 0.1$ sehr groß, so daß die Möglichkeit der Sauerstoffadsorption und Bildung einer Sauerstoffbedeckung gegeben ist. Um über die Bevorzugung eines bestimmten Reaktionsweges unter den Bedingungen der Oszillationen entscheiden zu können, sollen kinetische Argumente geltend gemacht werden.

Die Kinetik der Phasenumwandlung der metastabilen 1 x 1-Struktur in die stabile hex-Struktur wurde von Heinz et al. /44/ mit LEED untersucht. Die Halbwertszeit dieser Transformation betrug bei 410 K etwa 60 sec. Bei Verwendung der von ihnen ermittelten Aktivierungsenergie von 25 Kcal/mol ergibt sich bei T = 500 K eine Halbwertszeit von etwa 0.2 sec für die Phasenumwandlung.

Schätzt man die Geschwindigkeit der Sauerstoffadsorption bei $p_{O_2} = 4 \times 10^{-4}$ Torr und einem Anfangshaftkoeffizienten von $s_{O_2} = 0.1$ auf der 1 x 1-Phase ab, so ergibt sich ebenfalls eine Zeitkonstante, die im Bereich von Zehntelsekunden liegt.

Somit wird aus der Annahme einer gemeinsamen Zwischenstufe mit rein kinetischen Argumenten plausibel, warum der Aufbau einer Sauerstoffbedeckung und die Bildung der hex-Phase parallel erfolgen.

Für die Annahme einer weitgehend adsorbatfreien 1 x 1-Struktur als Zwischenphase ergeben sich zusätzlich zu dem Intensitätsverhalten der Grundgitterreflexe auch Argumente aus dem Mechanismus der LH-Reaktion, da bei der Bildung jedes CO_2-Moleküls zwei freie Adsorptionsplätze geschaffen werden.

Vergleicht man allerdings die Zeitkonstanten des obigen Reaktionsschemas mit der Zeitdauer des entsprechenden Abschnittes von B nach C in Abb. 4.7, die etwa 90 sec beträgt, so ist ein Unterschied von mehr als zwei Größenordnungen zu verzeichnen. Zu dieser Diskrepanz muß bemerkt werden, daß das bisherige Bild der Oberflächenvorgänge bei den Oszillationen noch sehr unvollständig ist und eine Erklärung erst durch die in 4.7 dargestellten Strukturen der räumlichen Selbstorganisation ermöglicht wird.

Im Maximum der Austrittsarbeit im Punkt C beobachtet man die Entstehung der c(2 x 2)-Struktur, deren Intensitätszunahme korreliert ist mit der Abnahme der hex-Intensität. Aus diesem Zusammenhang kann man schließen, daß die c(2 x 2)-Struktur in einem direkten Umwandlungsprozeß durch CO-Adsorption aus der hex-Phase gebildet wird.
Die Energetik und der Mechanismus des durch CO-Adsorption induzierten Phasenüberganges hex⟷1 x 1 wurden von Behm et al. /13/ untersucht und diskutiert. Zur Einleitung der Phasentransformation hex ⟶ 1 x 1 ist ein bestimmter kritischer Bedeckungsgrad von CO_{ad} auf der hex-Phase notwendig, der die Bildung von stabilen Keimen mit einer 1 x 1-Struktur auf der hex-Phase erlaubt. Die Aufrechterhaltung dieses kritischen Bedeckungsgrades bestimmt die p_{CO}, T - Bedingungen für den Phasenübergang hex⟷1 x 1.

In den Oszillationsexperimenten liegen die p_{CO}, T-Bedingungen so, daß man sich unterhalb der durch den CO-Druck festgelegten Phasenübergangstemperatur hex⟷1 x 1 befindet. Das Auftreten einer freien hex-Phase zwischen B und C in Abb. 4.7 kann nur auf die Einwirkung von chemisorbierten Sauerstoff zurückgeführt werden, der durch die Oberflächenreaktion mit CO_{ad} den CO-Bedeckungsgrad auf der hex-Phase unterhalb des kritischen Wertes hält, der für die Phasenumwandlung notwendig ist. Der Anteil der hex-Phase und die Sauerstoffbedeckung nehmen zu bis zum Punkt C, wo sich aus der Höhe der Austrittsarbeit von 400 mV relativ zu Pt(100)-hex abschätzen läßt, daß in diesem Punkt etwa zwei Drittel der Oberfläche mit β_2-Sauerstoff belegt sind und ein Drittel als hex-Phase vorliegt. Warum gerade an diesem Punkt die Keimbildung der c(2 x 2)-Struktur einsetzt ist nicht unmittelbar ersichtlich.

Durch die um 10 Kcal/mol höhere Adsorptionsenergie im CO auf der 1 x 1-Phase erhöht sich die Verweilzeit von CO auf der Oberfläche und eine stabile c(2 x 2)-Struktur tritt auf. Der erhöhten CO-Konzentration auf der Oberfläche kann es zugeschrieben werden,

daß nun die Oberflächenreaktion schneller ist als die Adsorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff und die Austrittsarbeit wieder absinkt.

4.3.3.3 Vergleich mit dem Oszillationsmodell

Vergleicht man die Aussagen, die das ursprünglich aufgestellte Modell für den oszillatorischen Ablauf macht, mit den experimentellen Resultaten, so zeigt sich, daß das erste Modell in mindestens zwei Punkten korrigiert werden muß.

1) Es war angenommen worden, daß der Sauerstoffbedeckungsgrad auf der Oberfläche während der Oszillationen immer sehr klein ist und die Änderung der Austrittsarbeit allein durch die Änderung des CO-Bedeckungsgrades verursacht wird. Dies ist eindeutig falsch, wie die große $\Delta\varphi$-Amplitude der Oszillationen zeigt, die nur von einer Änderung des Sauerstoffbedeckung herrühren kann.
   Der Sauerstoffbedeckungsgrad erreicht bei den Oszillationen große Werte und im $\Delta\varphi$-Maximum im Punkt A sind etwa zwei Drittel der Oberfläche mit β_2-Sauerstoff und ein Drittel der Oberfläche liegt als hex-Phase vor.
2) Das ursprüngliche Modell sagt im Minimum der Austrittsarbeit ein Maximum an Intensität der hex-Phase voraus, während die experimentellen Ergebnisse genau das Gegenteil zeigen.

Aus den in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnissen kann man entnehmen, daß während der Oszillationen große Mengen Sauerstoff und CO auf der Oberfläche koadsorbiert vorliegen, deren Konzentrationsänderungen in Zusammenhang stehen mit dem Auftreten des Phasenüberganges hex$\longleftrightarrow$1 x 1.
Zur Aufrechterhaltung einer 1 x 1-Struktur der Pt(100)-Oberfläche sind kritische Bedeckungsgrade an CO_{ad} und O_{ad} nötig, bei deren Unterschreiten die Oberfläche in die hex-Struktur relaxiert. Während bisher von der Vorstellung ausgegangen wurde, daß nur eine CO-Bedeckung diesen Übergang regeln sollte /1, 2/, muß nach den

vorliegenden Messungen auch der Einfluß einer Sauerstoffbedeckung auf die Phasenumwandlung miteinbezogen werden.

Die gegenseitige Beeinflussung der Adsorptionsstrukturen von CO_{ad} und O_{ad} wird dabei vermutlich den Schlüssel zum Verständnis der beobachteten Änderungen der Oberflächenstruktur liefern.

Versucht man den Einfluß der Sauerstoffbedeckung auf die Stabilität der c(2 x 2)-Struktur von CO an Hand eines einfachen Ausdruckes für die Reaktionsrate r zu verstehen, die proportional $|CO_{ad}| \cdot |O_{ad}|$ sein soll, so ergeben sich widersprüchliche Folgerungen zu den experimentellen Resultaten.

Die Konzentration von O_{ad} und damit die Reaktionsrate r ist am größten im Punkt A, in dem die Austrittsarbeit ein Maximum aufweist. Der Zusammenhang zwischen dem Auftreten des $\Delta\varphi$-Maximums und dem Maximum der Reaktionsrate ist experimentell nachgewiesen worden und ist in Abb. 4.2 dargestellt. Dementsprechend sollte hier die c(2 x 2)-Struktur von CO am instabilsten sein, weil an diesem Punkt der Verbrauch an CO_{ad} durch die LH-Reaktion am größten ist. Die LEED- und $\Delta\varphi$-Kurven von Abb. 4.7 zeigen, daß im Gegenteil hier erst die c(2 x 2)-Struktur gebildet wird.

Umgekehrt sollte im Minimum der Austrittsarbeit im Punkt B die c(2 x 2)-Struktur ihre maximale Stabilität aufweisen, weil an diesem Punkt die Reaktionsgeschwindigkeit minimal ist. Auch hier zeigt das Experiment das gegenteilige Ergebnis: Die c(2 x 2)-Struktur wird an diesem Punkt aufgelöst.

Ebensowenig ist zunächst zu verstehen, warum im Abschnitt von A nach B die Intensität der c(2 x 2)-Struktur konstant bleibt, obwohl der Sauerstoffbedeckungsgrad abnimmt und eine Besetzung der frei werdenden Oberflächenplätze mit CO_{ad} zu einer Intensitätserhöhung der c(2 x 2)-Struktur führen sollte.

Die genannten Beispiele demonstrieren, daß die Wechselwirkung zwischen chemisorbiertem CO und Sauerstoff sich nicht mit der Annahme einer einfachen Reaktionsordnung verstehen läßt, sondern zusätzliche Strukturen aufweist, die in der bisher geführten Diskussion noch nicht enthalten sind. Aus dem Zusammenhang zwischen der Größe der Sauerstoffbedeckung und der Stabilität der

c(2 x 2)-Struktur wie er sich aus Abb. 4.7 ergibt, muß geschlossen werden, daß chemisorbierter Sauerstoff die c(2 x 2)-Struktur von CO stabilisiert, wobei der darin wirksame Mechanismus zunächst unklar bleibt.

Durch die Oszillationen finden Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen der Oberfläche statt, die sich, wie die Intensitätsänderungen der c(2 x 2)-Struktur zeigen, offenbar sehr stark in der CO-Bedeckung unterscheiden. Hierin liegt eine Verbindung zu dem bistabilen Verhalten der CO_2-Produktionsrate, die bei den in Abb. 4.1 dargestellten Hysterese-Messungen zu beobachten war. Dort trat in einem bestimmten p_{CO}-Bereich eine Ratenmultiplizität auf, die mit verschiedenen CO-Bedeckungsgraden der Oberfläche gekoppelt war.
Die scharfen Übergänge, die mit der Veränderung des CO-Partialdruckes auftreten, sind auch beim Einstellen der Oszillationen zu finden, wo geringe Veränderungen von p_{CO} genügen, um die Austrittsarbeit zwischen dem $\Delta\varphi$-Niveau der sauerstoffbedeckten Oberfläche und dem $\Delta\varphi$-Niveau der CO-bedeckten Oberfläche springen zu lassen. Daraus kann man schließen, daß der Mechanismus, der für die Entstehung einer Hysterese der CO_2-Rate verantwortlich ist nämlich die Inhibierung der Sauerstoffadsorption durch eine CO-Bedeckung, auch in den Oszillationen wirksam ist. Im Unterschied zu den Hysterese-Messungen geschehen hier allerdings die Übergänge nicht durch eine Variation des CO-Partialdruckes, sondern selbständig durch einen oszillatiorischen Mechanismus.
Die vorliegenden LEED-Messungen zeigten eindeutig, daß unter den entsprechenden Bedingungen die Oszillationen auf Pt(100) mit dem Auftreten des Phasenüberganges hex$\rightleftharpoons$1 x 1 verknüpft sind. Untersuchungen der Oszillationen wurden an beiden Pt(100)-Kristallen, an der auf 1/2° genau orientierten und an der um 4° fehlorientierten Probe, ausgeführt und ergaben identische Resultate. Amplitude, Frequenz und Kurvenform sowie die LEED-Beobachtungen der Oszillationen konnten auf der glatten wie auf der leicht

facettierten Probenoberfläche beliebig reproduziert werden. Die Bedingungen, unter denen Oszillationen erhalten wurden, stimmten überein mit den bisher publizierten Ergebnissen /1, 2/.

In diesem Zusammenhang soll auf die Ergebnisse der Arbeitsgruppe von P. Norton in Chalk River eingegangen werden, die versuchten, Veränderungen der Oberflächenstruktur von Pt(100) im Verlaufe der Oszillationen durch Rutherford-Backscattering-Messungen (RBS) nachzuweisen /93/ und zu unterschiedlichen Aussagen wie die der vorliegenden Arbeit gelangten.
Bei RBS werden hoch energetische He^{4+}-Teilchen an einer Oberfläche rückgestreut. Die Zahl der rückgestreuten He^{4+}-Teilchen hängt empfindlich von Verrückungen der Oberflächenatome aus ihrer Volumenposition ab und ermöglicht damit eine direkte Messung des Rekonstruktionsgrades einer Oberfläche. Ein bei den Oszillationen auftretender Phasenübergang der Pt(100)-Oberfläche sollte sich damit nachweisen lassen, wobei RBS im Unterschied zu LEED, das die Fernordnung zeigt, für die Nachordnung der Atome sensitiv ist.
Von Norton et al. wurden bei T = 485 K und mit $p_{O_2} = 4.9 \times 10^{-5}$ Torr und $p_{CO} = 9.8 \times 10^{-7}$ Torr Oszillationen mit einer Periodendauer von 130 sec und einer $\Delta\varphi$-Amplitude von 60 mV erhalten. Bei der Messung der Ausbeute an rückgestreuten Ionen mit einem Ionenstrahl von 1 - 2 mm Druckmesser fanden sie jedoch nur statistische Schwankungen der Ausbeute um einen Mittelwert, der einem Rekonstruktionsgrad entspricht, der zwischen dem der hex-Phase und dem der 1 x 1-Struktur liegt. Der Phasenübergang ließ sich also unter diesen Bedingungen nicht mit RBS nachweisen, wobei von den Autoren allerdings dargelegt wurde, daß die bei einer $\Delta\varphi$-Amplitude von 50 mV zu erwartende Änderung der Oberflächenstruktur vermutlich unterhalb der Nachweisgrenze der RBS-Messungen liegt /93/.
Bei einem Vergleich der Ergebnisse, die in Chalk River erzielt wurden, mit den vorliegenden Resultaten sind die unterschiedlichen Bedingungen in Rechnung zu stellen, unter denen die Oszillationen gemessen wurden. In Chalk River wurde zur Einstellung der Oszillationen ein Partialdruckverhältnis p_{O_2}/p_{CO} von 50 : 1 gewählt

mit einem um eine Größenordnung kleineren Gesamtdruck, während die vorliegenden Ergebnisse im 10^{-4}Torr-Bereich mit p_{O_2}/p_{CO} = 10:1 gemessen wurde. Die von Norton et al. angegebenen p_{CO}, T-Werte der Oszillationen entsprechen auch nicht den in Abb. 4.3 dargestellten Bedingungen, so daß auf Grund der unterschiedlichen Bedingungen, unter denen die Oszillationen erzeugt wurden, die Meßergebnisse nur bedingt miteinander vergleichbar sind.

Um festzustellen, inwieweit bei den Oszillationen Abhängigkeiten von den spezifischen Eigenschaften eines bestimmten Einkristalls eine Rolle spielen können, sind weitere Experimente an unterschiedlich präparierten Pt(100)-Einkristallen notwendig. Entsprechende Experimente sind geplant bzw. werden zur Zeit durchgeführt.

4.3.4 Zusammenfassung

Isotherme kinetische Oszillationen der katalytischen CO-Oxydation auf Pt(100) konnten unter Bedingungen erzeugt werden, die denen des adsorbatinduzierten Phasenüberganges hex⟷1 x 1 entsprechen.

Durch direkte Beobachtung des Beugungsbildes von LEED während der Oszillationen konnte gezeigt werden, daß die Oszillationen unter den gegebenen Bedingungen tatsächlich mit einer periodischen Strukturänderung hex-1 x 1 des Substratgitters verknüpft sind.
Aus der gemessenen $\Delta\varphi$-Amplitude von 300 mV folgt, daß mit den Oszillationen große Änderungen der Oberflächenbedeckung von O_{ad} und CO_{ad} verbunden sind, die den Phasenübergang hex⟷1 x 1 verursachen.

Die Meßergebnisse werfen eine Reihe von Fragen auf, die noch nicht beantwortet werden konnten:

1) Es wurde noch kein oszillatorischer Mechanismus gefunden. Die experimentellen Resultate entwerten den ursprünglich vorgeschlagenen Mechanismus, aber die gefundenen Meßkurven lassen sich nicht mit einfachen Modellvorstellungen plausibel erklären.
2) Das Zustandekommen von meßbaren Oszillationen setzt eine räumliche Kohärenz der Phasenbeziehungen der Oszillationen über makroskopische Dimensionen voraus, deren Mechanismus unbekannt ist.
3) Es existiert keine Erklärung für die Periodendauer der Oszillationen.
   Die Kinetik der bei den Oszillationen stattfindenden Adsorptions-, Desorptions- und Reaktionsprozesse bewegt sich in einer anderen Zeitskala, die um mehrere Größenordnungen von der der Oszillationen differiert.

4) Kinetische Oszillationen der CO-Oxydation treten auch auf anderen Platinoberflächen als Pt(100) auf.
Die Frage nach dem Mechanismus, der dort wirksam ist, bzw. die Rolle des adsorbatinduzierten Phasenüberganges bei den Oszillationen auf Pt(100) ist noch ungeklärt.

Um die Klärung der anstehenden Fragen in Angriff zu nehmen, wurde die Untersuchung der Oszillationen auf Pt(100) fortgesetzt, wobei das Schwergewicht auf Messungen zur Klärung des oszillatorischen Mechanismus lag.

4.4 Das Hysterese-Verhalten von Pt(100) im CO + O_2-Gemisch

4.4.1 Allgemeines

Bei den kinetischen Oszillationen traten im periodischen Wechsel bzw. auch nebeneinander vorliegend verschiedene Oberflächenphasen auf, die in vielfältiger Weise miteinander wechselwirken können. Dazu sind die Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte von CO bzw. O_2 auf den jeweiligen Oberflächenphasen in Betracht zu ziehen, über die nur zum Teil genaue Aussagen gemacht werden können.
Um über die gegenseitige Beeinflussung der Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte von CO und O_2 näheren Aufschluß zu erhalten, wurden verschieden Partialdruckverhältnisse p_{O_2}/p_{CO} eingestellt und über LEED und $\Delta\varphi$ die Veränderungen der Adsorbatbedeckung untersucht, die beim langsamen Hochheizen und Abkühlen eines Pt(100)-Kristalles in diesen Gasgemischen auftraten. Die Messungen wurden mehrmals vor dem LEED-Schirm und vor der Kelvin-Sonde reproduziert, um die gewonnenen LEED- und $\Delta\varphi$-Daten in zuverlässiger Weise miteinander korrelieren zu können.

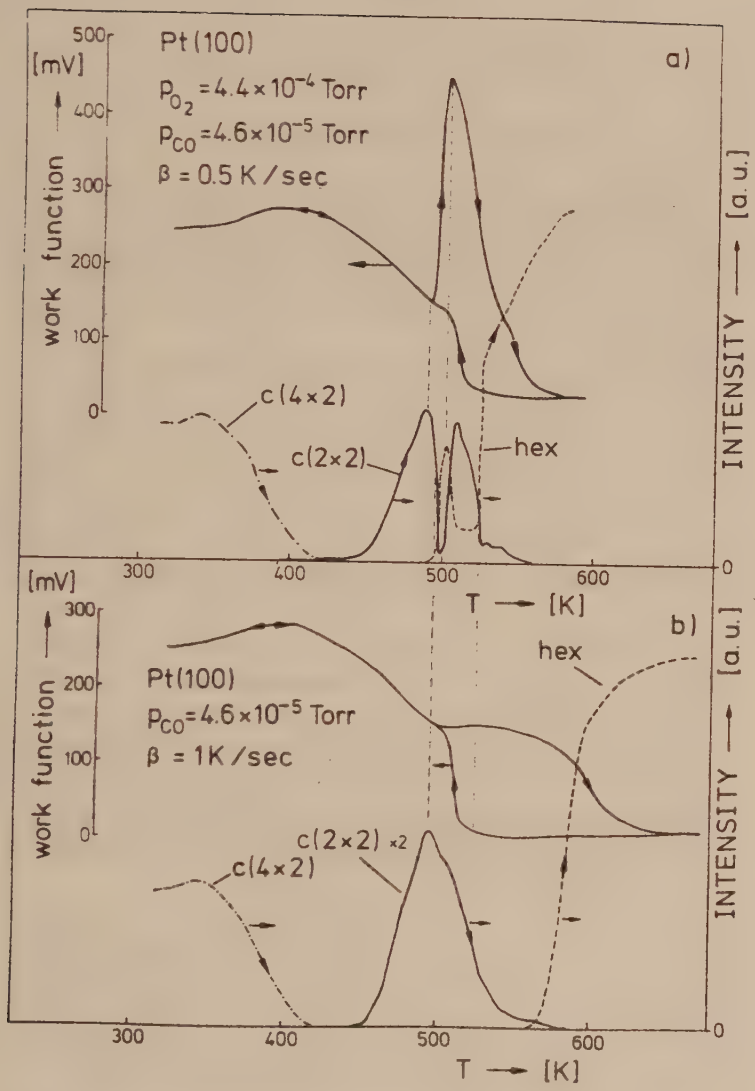


Abb.4.11 Vergleich der mit LEED und $\Delta\varphi$ gemessenen Hysterese von reinem CO und eines CO + O_2-Gemisches mit p_{O_2}/p_{CO} = 10 : 1.

a) CO + O_2

b) CO

4.4.2 Das Hysterese-Verhalten bei $p_{O2}/p_{CO} < 20 : 1$

4.4.2.1 Die Untersuchung des Aufheizvorganges

Zu Vergleichszwecken wurde zunächst die Hysterese von reinem CO bei $p_{CO} = 4.6 \times 10^{-5}$ Torr gemessen, deren LEED- und $\Delta\Phi$ -Daten in Abb. 4.11 b dargestellt sind. Der verwendete CO-Partialdruck ist vergleichbar groß wie in den in 4.3 diskutierten Oszillationsmessungen.

Beim Erwärmen des Pt(100)-Kristalls entwickelt sich ab etwa 450 K die c(2 x 2)-Struktur von CO, die bei einem Bedeckungsgrad von $\theta_{CO} = 0.5$, der bei etwa 500 K erreicht ist, ein Intensitätmaximum aufweist. Bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt die 1 x 1-Struktur des Grundgitters erhalten bis ein kritischer Bedeckungsgrad von $\theta_{CO} \sim 0.25$ unterschritten wird, ab dem sich die hex-Phase auszubilden beginnt. Beim Wiederabkühlen des Kristalls - dieser Vorgang ist in Abb. 4.11b nur in der Austrittsarbeit dargestellt - ist zur Umwandlung der hex-Phase in die 1 x 1-Struktur die Erreichung eines zweiten kritischen Bedeckungsgrades von CO auf der hex-Phase notwendig, der bei $\theta_{CO} \sim 0.08$ liegt /46/. Auf Grund der geringeren Adsorptionsenergie von CO auf der hex-Phase von 27.5 Kcal/mol gegenüber 37.5 Kcal/mol auf der 1 x 1-Phase muß zum Erreichen des zweiten kritischen Bedeckungsgrades etwa 70 K unter die Temperatur abgekühlt werden, bei der die Phasenumwandlung in eingekehrter Richtung 1 x 1 → hex erfolgt.

Die Temperatur, bei der der Phasenübergang hex → 1 x 1 einsetzt, liegt mit 520 K nur etwa 20 K oberhalb der Gleichgewichtstemperatur für $\theta_{CO} = 0.5$, bei der die beiden Hysterese-Äste sich wiedervereinigen. Die in Abb. 4.3 verwendeten "Phasenübergangsbedingungen" sind dabei die Isosteren für $\theta_{CO} = 0,5$ die etwa 20 K unterhalb der eigentlichen Phasenübergangstemperatur liegen.

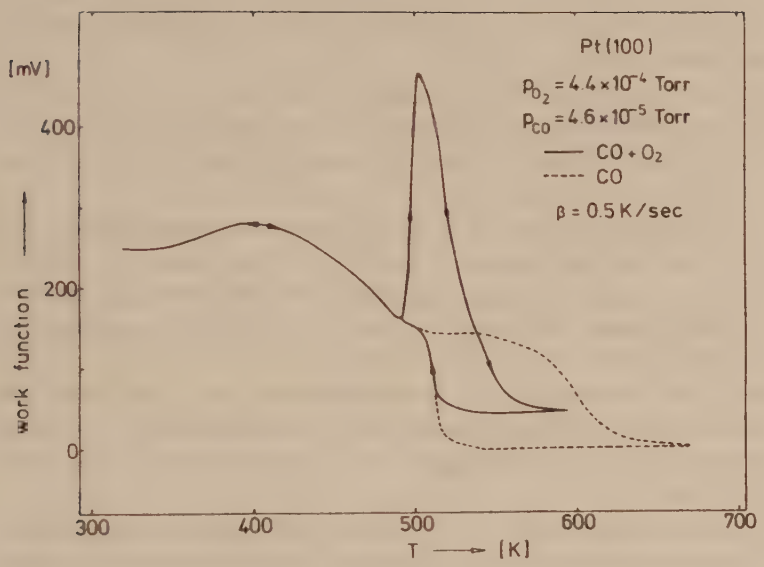


Abb. 4.12. Vergleich der mit $\Delta\varphi$ gemessenen Hysterese von reinem CO und eines CO + O_2-Gemisches mit p_{O_2}/p_{CO} = 10 : 1

Dieses Hysterese-Experiment wurde mit einem CO + O_2- Gemisch wiederholt, dessen Partialdruckverhältnis p_{O_2}/p_{CO} = 10 : 1 gleich dem des Oszillationsexperimentes von 4.3 war. In Abb. 4.12 sind die Hysteresekurven der Austrittsarbeit dargestellt, die mit reinem CO und mit dem CO + O_2-Gemisch erhalten wurden. Die Abkühlgeschwindigkeit in diesen Experimenten wurde nicht durch eine Temperaturregelung gesteuert und betrug bei 500 K zwischen 2 und 5 K/sec.

Beim Erwärmen von Raumtemperatur ab verlaufen die beiden $\Delta\varphi$-Kurven von CO und von CO + O_2 zunächst ununterscheidbar bis bei etwa 490 K

die Austrittsarbeit von CO + O_2 um fast 300 mV steil ansteigt. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Austrittsarbeit der CO + O_2-Messung kontinuierlich ab und erreicht schließlich ein Plateau, das etwa 50 mV über dem $\Delta\varphi$-Niveau der reinen hex-Oberfläche liegt.
Wird der Kristall wieder abgekühlt, so folgt die Austrittsarbeit des CO + O_2-Gemisches bei der Phasenumwandlung hex $\rightarrow$ 1 x 1 und beim Abkühlen bis RT dem mit reinem CO gemessenen $\Delta\varphi$-Verlauf.

Der $\Delta\varphi$-Verlauf des CO + O_2-Gemisches beim Abkühlvorgang hängt ab von der Abkühlgeschwindigkeit. Kühlt man langsam ab, so steigt die $\Delta\varphi$-Kurve des CO + O_2-Gemisches nach dem Durchlaufen des Phasenüberganges hex $\rightarrow$ 1 x 1 ebenfalls auf einen hohen $\Delta\varphi$-Wert an, der den Aufbau einer Sauerstoffbedeckung anzeigt.
In Abb. 4.11a sind die LEED-Reflexintensitäten dargestellt, die während des Aufheizvorganges der Pt(100)-Fläche im CO + O_2-Gemisch gemessen wurden. Miteingezeichnet ist der Verlauf der Austrittsarbeit.
Beim Erwärmen treten wie in den entsprechenden $\Delta\varphi$-Kurven zunächst keine Unterschiede in der Entwicklung der LEED-Strukturen zwischen CO und CO + O_2 auf. An dem Punkt, an dem der Anstieg der Austrittsarbeit bei CO + O_2 einsetzt, geht die Intensität der c(2 x 2)-Struktur in einem etwa 10 K breiten Temperaturintervall bis fast auf Null zurück. Parallel zum Anstieg der Austrittsarbeit entstehen die Reflexe der hex-Phase, die ihr Intensitätsmaximum zusammen mit dem Maximum der Austrittsarbeit erreicht. In diesem Punkt setzt die Neubildung der c(2 x 2)-Struktur ein, deren Intensitätsanstieg korreliert ist mit dem Rückgang der hex-Intensität.
Zu höheren Temperaturen hin zeigen der Anstieg der hex-Intensität und der Abfall der Austrittsarbeit die nun erfolgende Umwandlung der Oberfläche in die hex-Phase an. Die Ausbildung der hex-Phase erfolgt dabei im CO + O_2-Gemisch bei einer ca. 50 K tieferen Temperatur als mit reinem CO.

Man beobachtet in diesem Experiment die selben Zusammenhänge zwischen dem Anstieg der Austrittsarbeit und dem Verhalten der Reflexintensitäten, die auch bei den Oszillationskurven in Abb. 4.7 zu finden waren. Aus dem Vergleich der hex-Intensität und Austrittsarbeit mit ihren Maximalwerten läßt sich abschätzen, daß bei der Temperatur des relativen $\Delta\varphi$ -Maximums etwa zwei Drittel der Oberfläche mit $ß_2$-Sauerstoff belegt sind und ca. ein Drittel als hex-Phase vorliegt. Wie in den Oszillationen in Abb. 4.7 erfolgt auch hier im $\Delta\varphi$-Maximum die Neubildung derc(2 x 2) - Struktur.
Aus der Tatsache, daß die Bildung einer stabilen c(2 x 2)-Struktur von CO auf der zu zwei Dritteln mit Sauerstoff belegten Oberfläche zu keinen dramatischen Änderungen der Austrittsarbeit führt, kann man schließen, daß auf der Oberfläche koadsorbiertes CO_{ad} und O_{ad} nur langsam miteinander reagieren. Diese Schlußfolgerung kann man mit den aus Molekularstrahlmessungen ermittelten Verweilzeiten von CO_{ad} bis zur Reaktion mit O_{ad}, die bei 10^{-3} bis 10^{-4} sec liegen /50/, nur in Einklang bringen, wenn man annimmt, daß beide Reaktionspartner in räumlich getrennten Gebieten koadsorbiert vorliegen und die Oberflächenreaktion nur an den Berührungsgrenzen dieser Gebiete abläuft. Derartige Inselmechanismen für die LH-Reaktion wurden bereits von verschiedenen Autoren vorgeschlagen, um ihre experimentellen Befunde erklären zu können (s. 3.1).

Aus dem Vergleich der in Abb. 4.12 gezeigten Meßkurven der Austrittsarbeit geht hervor, daß unterhalb einer kritischen Temperatur bzw. eines kritischen Bedeckungsgrades an CO,der Sauerstoff im CO + O_2-Gemisch offenbar keinerlei Einfluß auf die Einstellung des CO-Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes ausübt. Dies läßt sich mit der bereits erwähnten Wirkung einer CO-Adschicht auf das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff verstehen, die den Haft-Koeffizienten für die dissoziative Sauerstoffadsorbtion sehr klein macht.
Verringert man den Bedeckungsgrad an CO_{ad} durch Aufheizen des

Pt(100)-Kristalles, so wird an einem scharf definierten Punkt die c(2 x 2)-Struktur von CO aufgelöst, während gleichzeitig auf der Oberfläche chemisorbierter Sauerstoff gebildet wird. Unter den vorgegebenen Bedingungen liegt der kritische CO-Bedeckungsgrad dabei in der Nähe von $\theta_{co} = 0.5$.

Um zu verstehen, warum beim Erreichen eines kritischen Bedeckungsgrades von CO_{ad} die inhibierende Wirkung der CO-Bedeckung abrupt erlischt, ist es notwendig, den Einfluß einer CO-Bedeckung auf die Kinetik der CO_2-Bildung zu betrachten.

Nimmt man an, daß eine perfekt ausgebildete c(2 x 2)-Struktur von CO mit $\theta_{co} = 0{,}50$ die O_2- Adsorption vollständig inhibieren würde, so läßt sich die Reaktionsrate r unter Bedingungen, in denen die Sauerstoffadsorption geschwindigkeitsbestimmend ist, angeben mit:

$$r \sim p_{O_2} \cdot s^{o}_{O_2} \cdot (1 - \theta_o - 2\,\theta_{co})^n,$$

Hierbei ist n die Zahl der benachbarten freien Adsorptionsplätze, die ein Sauerstoffmolekül zur dissoziativen Adsorption benötigt. Der Ausdruck enthält eine autokatalytische wirksame Rückkopplung über den Bedeckungsgrad θ_{co}, der abnimmt, wenn die Reaktionsrate steigt. Damit erhöht sich die Reaktionsrate schlagartig, wenn einmal der Fall eingetreten ist, daß der Bedeckungsgrad von CO unter den Wert sinkt, bei dem er die O_2-Adsorption inhibiert.

Die genaue analytische Form der Abhängigkeit der Sauerstoffadsorptionsgeschwindigkeit vom Bedeckungsgrad CO_{ad} hängt vom Ordnungsgrad der CO-Adschicht über die Verteilung der freien Adsorptionsplätze ab und von der Konfiguration der freien Adsorptionsplätze, die nötig ist damit ein O_2-Molekül dissoziativ chemisorbiert werden kann, doch es ist damit kein prinzipiell anderes Ergebnis zu erwarten.

Die Beschreibung des mechanistischen Ablaufes der Vorgänge bei der Auflösung der c(2 x 2)-Struktur kann analog zu der entsprechenden Situation bei den Oszillationen über die Annahme einer adsorbatfreien 1 x 1-Struktur als Zwischenstufe erfolgen, aus

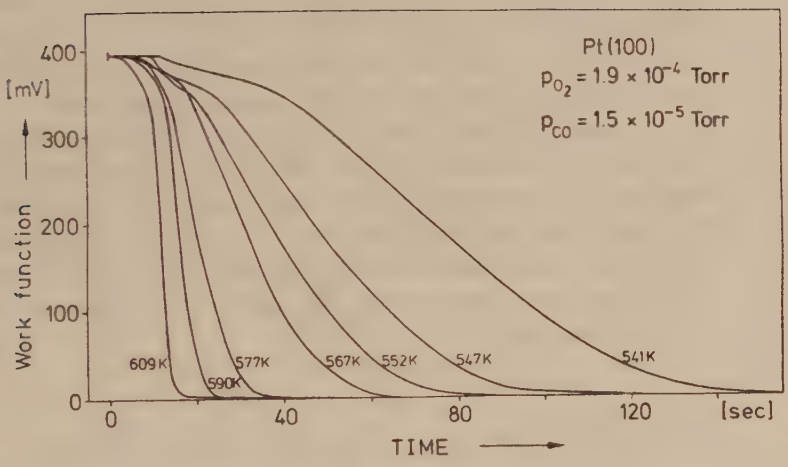


Abb. 4.13 b

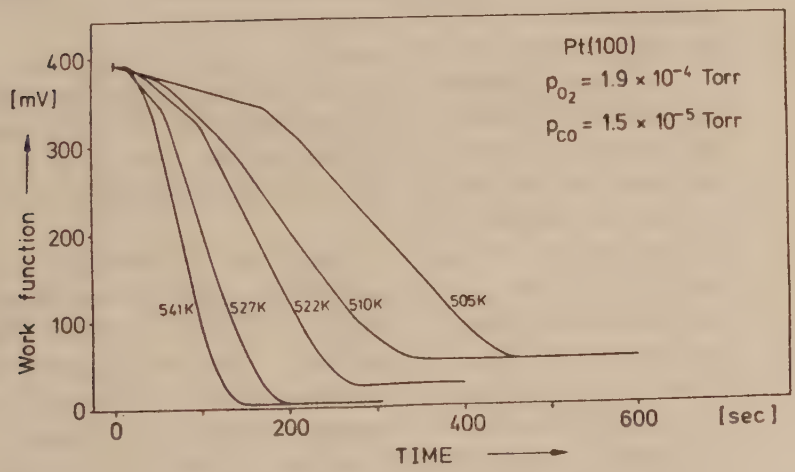


Abb. 4.13 a

Abb. 4.13 Zeitliche Entwicklung der Austrittsarbeit nach dem Hochheizen eines Pt(100)-Kristalles in CO + O_2 bis zur Meßtemperatur
a) Temperaturbereich von 505 K bis 541 K
b) Temperaturbereich von 541 K bis 609 K

deren Auftreten der gleichlaufende Anstieg von Austrittsarbeit und hex-Intensität erklärt werden kann. Die Bildung einer c(2 x 2)-Struktur im $\Delta\varphi$ -Maximum muß offenbar dem stabilisierenden Einfluß von chemisorbiertem Sauerstoff zugeschrieben werden.
Mit steigender Temperatur geht oberhalb des $\Delta\varphi$ -Maximums die Austrittsarbeit fast wieder auf den Wert der hex-Phase zurück. Am Abbau der Sauerstoffbedeckung, die in diesem Bereich stattfindet, sind sowohl die Oberflächenreaktion als auch die vorgelagerten Adsorptions- und Desorptions-Gleichgewichte von CO und O_2 beteiligt, so daß nicht unmittelbar zu entscheiden ist, welcher Einfluß hier bestimmend ist.

4.4.2.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie des $\Delta\varphi$ -Abfalles

Um Aufschluß über den Mechanismus zu bekommen, der den Abfall der Austrittsarbeit bei Temperaturen oberhalb des $\Delta\varphi$ -Maximums einleitet, wurde versucht, die Aktivierungsenergie dieses Vorganges zu bestimmen.
Bei einer Temperatur von 470 K und $p_{O_2} = 1.9 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{CO} = 1.5 \times 10^{-5}$ Torr wurden mit Hilfe der Messung der Austrittsarbeit Oszillationen eingestellt. Im $\Delta\varphi$-Maximum der Oszillationen wurde sehr rasch mit 13 K/sec die Probentemperatur erhöht bis zu einem bestimmten Wert, bei dem der Abfall der Austrittsarbeit als Funktion der Zeit gemessen wurde.
Die Abbildungen 4.13a und 4.13b geben die im Temperaturbereich von 505 K bis 609 K erhaltenen Meßkurven wieder. Wiederholungsmessungen zeigten, daß sich der zeitliche $\Delta\varphi$ -Verlauf bei allen Temperaturen sehr genau reproduzieren ließ. Die dargestellten Meßkurven weisen alle eine gleichbleibende Charakteristik des Kurvenverlaufes auf. Beim Erreichen der Meßtemperatur beobachtet man zunächst eine Art Induktionsperiode, in der die Austrittsarbeit flach abfällt, bis sie an einem bestimmten Punkt in einen steiler verlaufenden, nahezu linearen Abfall übergeht, in dem sie auf das $\Delta\varphi$-Niveau der hex-Phase absinkt. Bei Temperaturen unterhalb 520 K liegt der $\Delta\varphi$ -Endwert dabei 10 bis 50 mV über dem

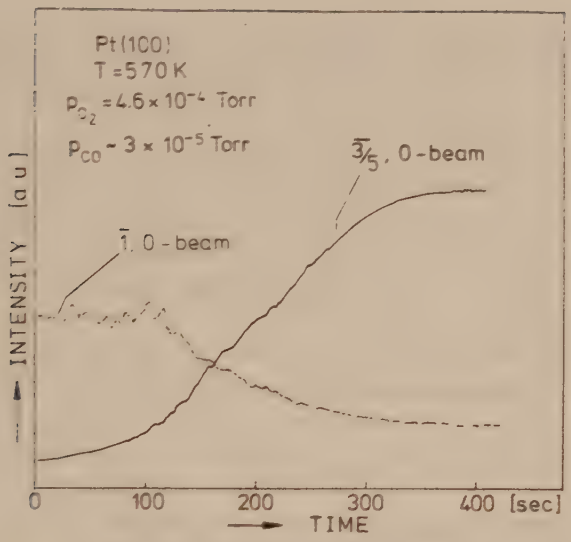


Abb. 4.14 Zeitliche Entwicklung der Reflexintensitäten nach dem Hochheizen eines Pt(100)-Kristalles in CO + O_2.

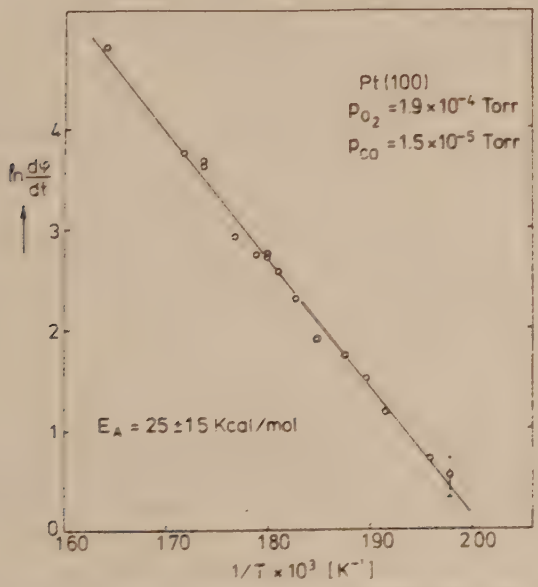


Abb. 4.15 Arrhenius-Auftragung der Steigung der $\Delta\Phi$ -Abnahme in Abb. 4.13.

$\Delta\varphi$-Niveau der freien hex-Phase.
Dasselbe Experiment - unter allerdings anderen p, T-Bedingungen - wurde vor dem LEED-Schirm wiederholt. In Abb. 4.14 sind die so erhaltenen Änderungen der Reflexintensitäten wiedergegeben. Der zeitliche Verlauf der hex-Intensität scheint dabei dem Verlauf der Austrittsarbeit in Abb. 4.13 zu entsprechen, wobei die Abnahme der Austrittsarbeit korreliert ist mit dem Anstieg der hex-Intensität. Die c(2 x 2)-Struktur, die schon während des Aufheizvorganges abgebaut wurde, tritt in diesem Experiment nicht in Erscheinung.
Nimmt man die Steigung im linearen Teil des $\Delta\varphi$ -Abfalls als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der Sauerstoff abgebaut wird und trägt die erhaltenen Werte in ein Arrhenius-Diagramm ein, so erhält man die in Abb. 4.15 dargestellte Auftragung. Die einzelnen Datenpunkte liegen mit einer Abweichung, die innerhalb der Meßungenauigkeit liegt, auf einer Geraden. Aus der Steigung errechnet sich eine Aktivierungsenergie von 25 $\pm$ 1.5 Kcal/mol.

Bei der Zuordnung dieses Wertes kommen die Aktivierungsenergie der CO-Desorption für die hex-Phase, die 27.5 Kcal/mol beträgt /13/ und die Aktivierungsenergie der Phasenumwandlung 1 x 1 $\rightarrow$ hex in Betracht. Für letztere wurde ein Wert von 25 $\pm$ 3 Kcal/mol ermittelt /44/. Die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion, für die in 3.3.2.3 ein Betrag von 14 $\pm$ 3 Kcal/mol bestimmt wurde, liegt zu weit entfernt von dem hier gefundenen Wert, als daß die LH-Reaktion für die $\Delta\varphi$ -Abnahme als geschwindigkeitsbestimmender Schritt in Frage kommt. Eine Steuerung des Vorganges durch ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht von CO auf der hex-Phase, das eine Aktivierungsenergie von 27.5 Kcal/mol liefern würde, scheint gleichfalls ausgeschlossen zu sein, da die Meßtemperaturen bis zu 100 K höher liegen als die Temperatur, bei der ein durch CO-Adsorption induzierter Phasenübergang hex $\rightarrow$ 1 x 1 auftritt.
Nach dem Ausschluß dieser Möglichkeiten bleibt der Phasenübergang 1 x 1 $\rightarrow$ hex übrig, dessen Rolle in den Adsorptions-Desorptions-

Gleichgewichten von CO und O_2 am besten an Hand eines Schemas dargestellt wird, das die Umwandlung der unterschiedlichen Oberflächenstrukturen beinhaltet.

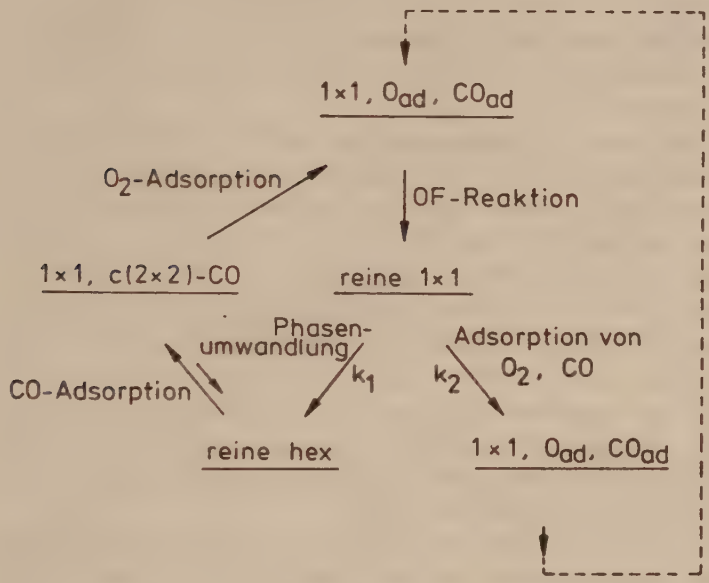


Abb. 4.16 Schematische Darstellung der Umwandlung der Oberflächenstrukturen bei den Oszillationen über die Zwischenphase einer adsorbatfreien 1 x 1-Struktur.

In Abb. 4.16 ist über die Annahme einer adsorbatfreien 1 x 1-Struktur als Zwischenphase die Umwandlung der Oberflächenstrukturen schematisch dargestellt, deren wesentliche Schritte bereits in 4.3.3 diskutiert wurden. Durch die Reaktion von O_{ad} und CO_{ad} entsteht eine nahezu adsorbatfreie 1 x 1-Struktur als kurzlebige Zwischenstufe, von der ausgehend die Adsorption von O_2 bzw. CO und die Phasenumwandlung in die hex-Phase in Konkurrenz treten

können.

Unter den p_{CO},T-Bedingungen der Oszillationen wird die entstehende adsorbatfreie hex-Oberfläche durch CO-Adsorption wieder zurückverwandelt in eine 1 x 1-Struktur. Der Haftkoeffizient von Sauerstoff ist groß auf der 1 x 1-Struktur der Pt(100)-Oberfläche, dagegen klein auf der hex-Phase, d.h. nach der Phasenumwandlung der hex-Phase durch CO-Adsorption in eine 1 x 1-Struktur kann Sauerstoff adsorbieren und eine Sauerstoffbedeckung der Oberfläche aufbauen.

Liegen die p_{CO}, T-Bedingungen so, daß der Partialdruck von CO nicht ausreicht, um die hex-Phase wieder in eine 1 x 1-Struktur umzuwandeln, erfolgt die Bildung der hex-Phase irreversibel. Die gesamte Oberfläche wandelt sich nach und nach in die hex-Struktur um, die als stabile Phase übrig bleibt.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzreaktionen, die ausgehend von der 1 x 1-Zwischenphase stattfinden können, so ist die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung (K_1), die mit 25 Kcal/mol aktiviert ist, sehr stark temperaturabhängig, während der Adsorptionsschritt (K_2) in viel geringerem Maß von der Temperatur abhängig sein wird, ebenso ist die Oberflächenreaktion mit 14 Kcal/mol schwächer aktiviert.

Erhöht man nun die Probentemperatur, so nimmt die Geschwindigkeit desjenigen Schrittes am schnellsten zu, der die höchste Aktivierungsenergie aufweist und das ist in dem obigen Schema die Phasenumwandlung 1 x 1 ⟶ hex. Bei der irreversiblen Bildung der hex-Phase, die korreliert ist mit dem Abbau der Sauerstoffbedeckung, sollte man also die Aktivierungsenergie der Phasenumwandlung finden und genau dies ist den experimentellen Resultaten zufolge auch der Fall.

Bei der Erklärung der Schritte, die zur irreversiblen Umwandlung der sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche in die adsorbatfreie hex-Phase führen, war vorausgesetzt worden, daß die p_{CO}, T- Bedingungen so liegen, daß man oberhalb des durch CO-Adsorption induzierten Phasenüberganges hex ⟶ 1 x 1 liegt. Diese Bedingung war

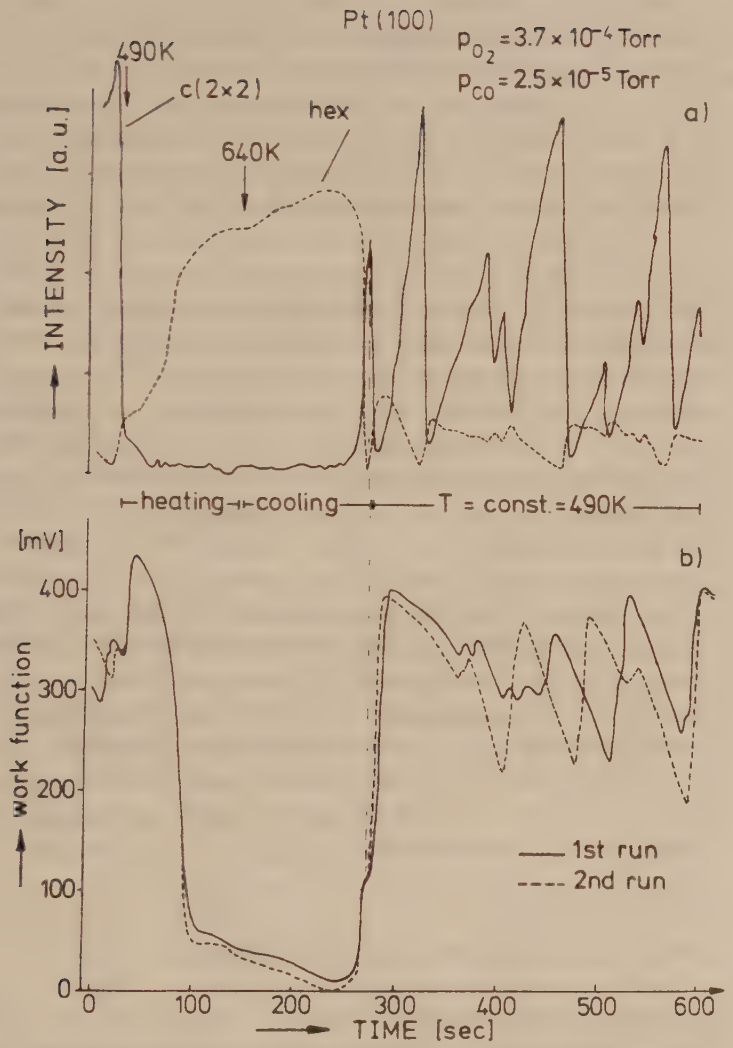


Abb. 4.17 Korrlation LEED und $\Delta\varphi$ beim Hochheizen und Wiederabkühlen eines Pt(100)-Kristalles in CO + O_2.

a) LEED

b) $\Delta\varphi$

bei den in 4.13 dargestellten Meßkurven erfüllt. Der Zusammenhang zwischen der Phasenübergangstemperatur hex → 1 x 1 und der irreversiblen Umwandlung der Oberfläche in die hex-Phase ist auch Abb. 4.11 zu entnehmen: Der steile Anstieg der hex-Intensität beim Aufheizvorgang der CO + O_2-Messung fällt genau zusammen mit der Temperatur, bei der die mit reinem CO aufgenommene $\Delta\varphi$-Abkühlkurve das Einsetzen des Phasenüberganges hex → 1 x 1 anzeigt.

Die Bildung der hex-Phase trat in den hier diskutierten Experimenten zusammen mit dem Abfall der Austrittsarbeit auf, während in den Oszillationen (s. Abb. 4.7) die Entstehung der hex-Struktur mit dem Anstieg der Austrittsarbeit verbunden war. Ein Unterschied besteht auch in der Kinetik der beiden Vorgänge. Die Bildung der hex-Phase ist in dem erstgenannten Fall bei 505 K nach ca. 400 sec abgeschlossen, während das Maximum der hex-Intensität bei den Oszillationen ca. 90 sec nach dem Zusammenbruch der c(2 x 2)-Struktur auftritt.
Hier sind die unterschiedlichen Ausgangssituationen zu berücksichtigen, aus denen die hex-Phase entsteht. Bei den Oszillationen entsteht die hex-Phase aus dem Zusammenbruch der c(2 x 2)-Struktur, der in einer sehr kurzen Zeitspanne von ca. 1 - 3 sec abläuft. Aus der entstehenden 1 x 1-Zwischenphase erfolgen die Sauerstoffadsorption und die Phasenumwandlung ungefähr gleich schnell. Bei den in diesem Abschnitt durchgeführten Messungen entstand die hex-Phase dagegen aus der Umwandlung des sauerstoffbedeckten Teils der Oberfläche.

4.4.2.3 Die Untersuchung des Abkühlvorganges

In Abb. 4.17 ist folgendes Experiment dargestellt:
Bei T = 490 K wurden über die Messung der Austrittsarbeit Oszillationen eingestellt. Der Kristall wurde dann bis 640 K aufgeheizt und wiederabgekühlt bis zu derselben Temperatur. Dieses Experiment wurde mehrmals vor dem LEED-Schirm und vor der Kelvin-Sonde wiederholt. Die gemessenen LEED- und $\Delta\varphi$-Daten konnten miteinander korreliert werden und sind in Abb. 4.17a bzw. 4.17b wiedergegeben.

Während des Aufheizvorganges wird die adsorbatbedeckte Oberfläche in eine weitgehende adsorbatfreie hex-Phase umgewandelt. Dieser Prozeß kann an Hand der Entwicklung der Austrittsarbeit und der hex-Intensität verfolgt werden.

Beim Abkühlen der Probe erfolgt zunächst bei 495 K ein $\Delta\varphi$-Anstieg um ca. 100 mV, der dann deutlich abgesetzt in einen starken Anstieg der Austrittsarbeit um weitere 300 mV überleitet. Im Maximum der Austrittsarbeit setzen bei konstant gehaltener Temperatur Oszillationen mit einer Amplitude von 100 bis 200 mV ein. In Abb. 4.17b ist eine Wiederholung des Experimentes miteingezeichnet. Der $\Delta\varphi$-Verlauf ist reproduzierbar bis zum Einsetzen der Oszillationen, bei denen schon nach wenigen Perioden die Phasenbezeichnung beider Meßkurven verloren geht.

Aus der Korrelation zwischen den Intensitäts- und $\Delta\varphi$-Kurven ergibt sich, daß die Schulter des $\Delta\varphi$-Anstieges bei 495 K durch die Umwandlung der hex-Phase in eine c(2 x 2)-Struktur von CO verursacht wird. Die Höhe der Schulter von ca. 100 mV zeigt an, daß hier eine reine CO-Bedeckung der Oberfläche entstanden sein muß. Diese CO-Phase ist aber nur kurzzeitig stabil und wird durch nachfolgende Sauerstoffadsorption wieder zerstört. Gleichlaufend zum Aufbau einer Sauerstoffbedeckung entwickelt sich die hex-Phase, die ihr Intensitätsmaximum gemeinsam mit der Austrittsarbeit erreicht.

Im $\Delta\varphi$-Maximum setzt die Neubildung der c(2 x 2)-Struktur ein. Es entstehen Oszillationen, wobei auf Grund der zufälligen Phasenlage natürlich keine Korrelation mehr zwischen den Oszillationen der LEED-Intensitäten in Abb. 4.17a und der $\Delta\varphi$-Oszillationen in Abb. 4.17b gegeben ist.

Das Experiment zeigt, daß der Aufbau einer Sauerstoffbedeckung über die Phasenumwandlung der hex-Phase durch CO-Adsorption als 1. Schritt geht. Die Bildung der c(2 x 2)-Struktur von CO und die nachfolgende Sauerstoffadsorption sind dabei als deutlich voneinander getrennte Schritte nachweisbar.

Unter den gegebenen Bedingungen ist eine reine CO-Bedeckung der Oberfläche offenbar instabil und wird von einer Sauerstoffbedeckung abgelöst. Aus der Tatsache, daß sich dann im $\Delta\varphi$-Maximum die c(2 x 2)-Struktur mit höherer Intensität als zuvor erneut bildet, muß auf einen stabilisierenden Einfluß der Sauerstoffbedeckung auf die c(2 x 2)-Struktur geschlossen werden.

4.4.2.4 Die Abhängigkeit vom Verhältnis p_{O_2}/p_{CO}

Beim Einstellen von Oszillationen wurde gefunden, daß diese nur bei ganz bestimmten Partialdruckverhältnissen p_{O_2}/p_{CO} auftreten, wobei kleine Änderungen der Partialdrucke sehr große Änderungen im Oszillationsverhalten zur Folge haben.
Der Einfluß des Partialdruckverhältnisses p_{O_2}/p_{CO} auf die Gleichgewichtslage der Adsorbatbedeckung von Pt(100) sollte untersucht werden, indem die Hysterese-Messungen mit Gasgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung fortgeführt wurden.
Für Oszillationen mit einer $\Delta\varphi$-Amplitude von 300 mV hatte sich ein p_{O_2}/p_{CO}-Verhältnis von 10:1 als sehr günstig erwiesen, dessen Hysterese-Verlauf in Abb. 4.12 dargestellt ist. Der Verlauf der $\Delta\varphi$-Hysterese, die sich bei einem etwas kleineren Partialdruckverhältnis p_{O_2}/p_{CO} = 8:1 ergibt, ist in Abb. 4.18 wiedergegeben.
Mit eingezeichnet in die Abbildung ist die mit reinem CO gemessene $\Delta\varphi$-Hysterese. Die beiden Meßkurven unterscheiden sich nur im Anheizvorgang in dem Abschnitt oberhalb 555 K. Bei dieser Temperatur weist die $\Delta\varphi$-Kurve des CO + O_2-Gemisches einen scharfen Abfall bis fast auf das $\Delta\varphi$-Niveau der hex-Phase auf. Die Beobachtung des LEED-Bildes bei der Wiederholung des Experimentes zeigte, daß bei dieser Temperatur in einem scharfen Übergang die c(2 x 2)-Struktur verschwindet und die hex-Phase erscheint.
Aus dem $\Delta\varphi$-Verlauf ist unmittelbar ersichtlich, daß bei einem Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} = 8:1 keine Sauerstoffbedeckung mehr aufgebaut

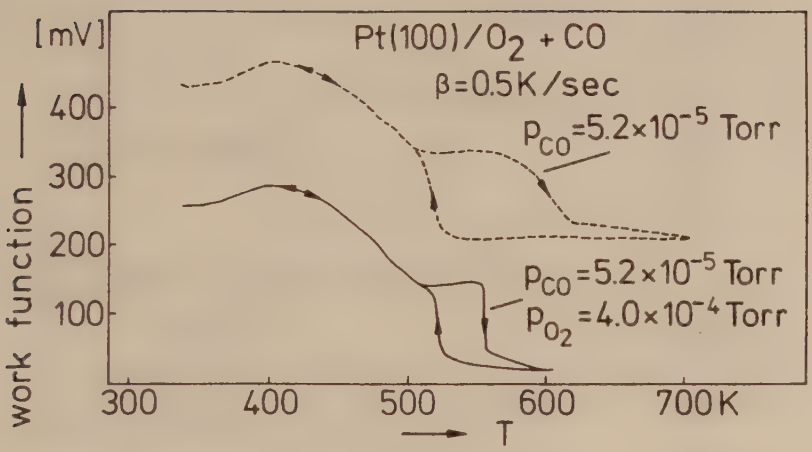


Abb. 4.18 Vergleich der mit $\Delta\varphi$ gemessenen Hysterese von reinem CO und eines CO + O_2-Gemisches mit p_{O_2}/p_{CO} = 8 : 1.

wird. Die Inhibierung der Sauerstoffadsorption durch eine CO_{ad}-Schicht ist bei diesem Partialdruckverhältnis bis zu einer wesentlich höheren Probentemperatur von 555 K wirksam als bei p_{O_2}/p_{CO} = 10 : 1; dort trat der Abbau der c(2 x 2)-Struktur bereits bei $\approx$500 K auf.

Bei einer Temperatur von 555 K befindet man sich bereits ca. 30 K oberhalb der Phasenübergangstemperatur hex $\rightarrow$ 1 x 1, d.h. die Bildung der hex-Phase ist unter diesen Bedingungen irreversibel.

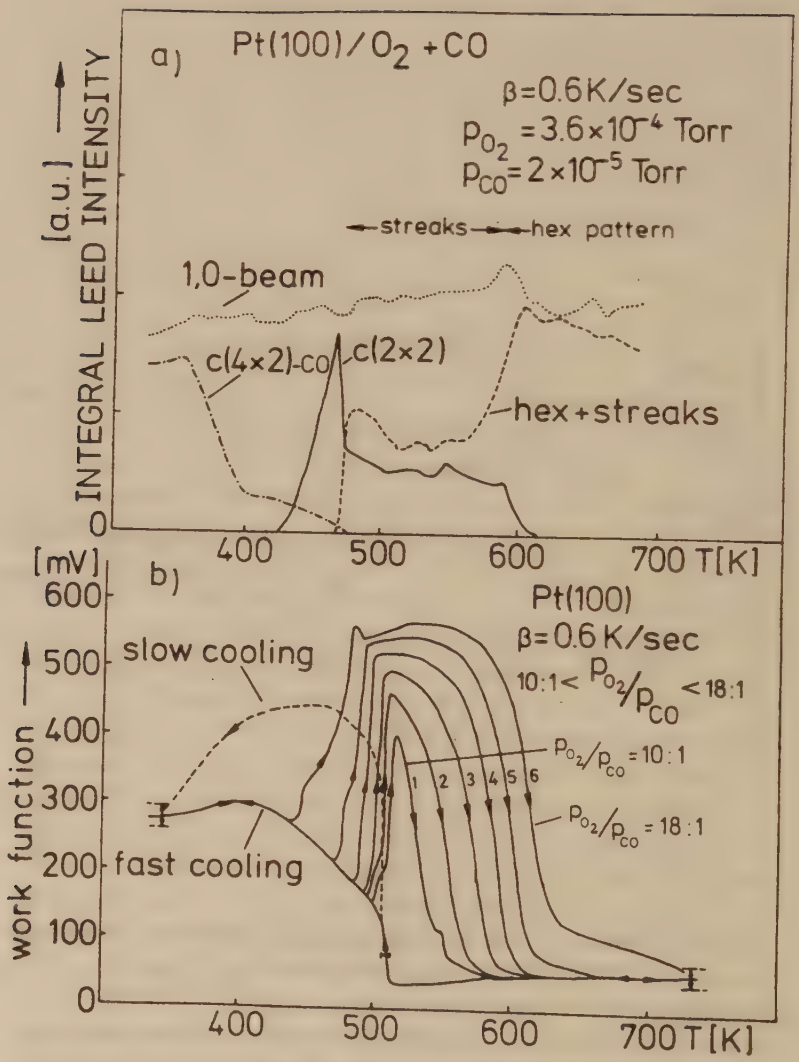


Abb. 4.19 LEED und $\Delta\varphi$ des Hysterese-Verhaltens von Pt(100) in CO + O_2 bei unterschiedlichen p_{O_2}/p_{CO}-Verhältnissen.

Bei einem Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} von 8 : 1 ist damit weder die Bildung von chemisorbiertem Sauerstoff möglich, noch sind die Bedingungen für die Reversibilität des Phasenüberganges hex⟷1 x 1 gegeben. Dementsprechend findet man bei diesem Partialdruckverhältnis auch keine Oszillationen.

Die Veränderungen des Hysterese-Verlaufes mit steigendem Stoffanteil wurden im Bereich von p_{O_2}/p_{CO} = 10 : 1 bis zu einem Verhältnis von p_{O_2}/p_{CO} 18 : 1 untersucht. Der Hysterese-Verlauf wurde fortlaufend gemessen wobei nach jedem Aufheiz-Abkühl-Zyklus das Partialdruckverhältnis p_{O_2}/p_{CO} erhöht wurde. Die entsprechenden Meßkurven sind in Abb. 4.19 b wiedergegeben.

Beim Aufheizvorgang verschiebt sich der Anstieg der Austrittsarbeit, mit steigendem Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} zu tieferen Temperaturen hin. Die Höhe des $\Delta\varphi$-Maximums nimmt zu mit größer werdendem p_{O_2}/p_{CO} und der zunächst spitze Verlauf des Maximums geht in ein zunehmend breiter werdendes Plateau über. Der $\Delta\varphi$-Abfall oberhalb des Maximums verschiebt sich mit größer werdenden Sauerstoffanteil gleichmäßig zu höheren Temperaturen hin.

Während des Abkühlvorganges folgt die Austrittsarbeit bei schnellem Abkühlen unabhängig von p_{O_2}/p_{CO} dem $\Delta\varphi$-Verlauf, der mit reinem CO desselben Partialdruckes gemessen wurde. Beim langsamen Abkühlen wird unterhalb der Phasenumwandlung hex⟶1 x 1 eine Sauerstoffbedeckung aufgebaut; für p_{O_2}/p_{CO} = 18 : 1 ist der $\Delta\varphi$-Verlauf für diesen Vorgang in Abb. 4.19 b gestrichelt eingezeichnet. Bei einem Partialdruckverhältnis p_{O_2}/p_{CO} von etwa 18 : 1 wurde die Hysterese-Messung von dem LEED-Schirm wiederholt. Die gemessenen Reflexintensitäten sind in Abb. 4.19 a wiedergegeben.

Die Reflexintensitäten zeigen einen ähnlichen Verlauf wie in dem bereits diskutierten Experiment mit p_{O_2}/p_{CO} = 10 : 1 (s. Abb. 4.11), in den Einzelheiten treten aber einige beachtenswerte Unterschiede auf.

Im LEED-Bild beobachtet man beim Aufheizvorgang bei der Temperatur des $\Delta\varphi$-Anstieges nicht die hex-Phase, sondern es treten Inten-

sitätsstreifen zwischen den Grundgitterreflexen auf, die in ihrer Struktur während des weiteren Aufheizprozesses unverändert bleiben und sich erst bei der Temperatur des $\Delta\Phi$-Abfalles in das Reflexmuster der hex-Phase verwandeln.
In der Messung sind in dem über den 3/5,0-Reflex gelegten Meßmuster Intensitätsbeiträge von beiden Strukturen, der hex-Phase und der "streifigen" Phase enthalten, deren Intensitätsverlauf deshalb in Abb. 4.19 b mit einer einzigen Meßkurve wiedergegeben wurde.

Die c(2 x 2)-Struktur, die in diesem Experiment erhalten wurde, bestand kurz nach Beginn des Aufheizvorganges aus diffusen 1/2,1/2-Reflexen, die mit steigender Temperatur allmählich schärfer wurden. Im Intensitätsmaximum bei 465 K entstand für eine kurze Zeitspanne von 1 bis 2 sec eine gutausgebildete c(2 x 2)-Struktur mit scharfen Reflexen, die ebenso rasch wieder zerfiel, als sich die "streifige" Struktur entwickelte. Übrig blieb eine Phase mit diffusiven Reflexen auf den 1/2,1/2-Positionen, die zwischen 470 K und 590 K einen gleichbleibenden Intensitätsverlauf zeigte.

Die zwischen den Grundgitterreflexen beobachteten Intensitätsstreifen deuten auf eine eindimensional fehlgeordnete Struktur hin, die auf eine schlecht geordnete 3 x 1-Sauerstoffstruktur oder eine mangelhaft ausgebildeten hex-Phase zurückgeführt werden kann. Aufgrund der großen Austrittsarbeitsänderung von 600 mV ist eine fehlgeordnete Sauerstoffstruktur wahrscheinlich.

Mit steigenden p_{O_2}/p_{CO}-Verhältnis wird diese Phase auch oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur hex $\xrightarrow{CO}$ 1 x 1 stabilisiert. Diese Stabilisierung scheint auf die Tatsache zurückzuführen zu sein, daß unter diesen Bedingungen bis zum $\Delta\Phi$-Abfall bei höheren Temperaturen keine freie hex-Phase auftritt, deren Bildung irreversibel wäre, da man sich oberhalb der Phasenübergangstemperatur

hex $\xrightarrow{CO}$ 1 x 1 befindet. Unter den Bedingungen einer irreversiblen Bildung der hex-Phase ist die Existenz einer stabilen Sauerstoffbedeckung nicht möglich, da diese sich nach und nach in die stabile hex-Phase umwandelt, die nicht mehr in die 1 x 1-Struktur zurückverwandelt werden kann. Mit steigendem Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} wird der Anteil der hex-Phase im $\Delta\varphi$-Maximum kleiner bis nur noch eine streifige Struktur beobachtet wird. Dieser Vorgang erklärt den größer werdenden Temperaturbereich in dem die Sauerstoffphase mit steigendem p_{O_2}/p_{CO}-Verhältnis stabil ist.

Mit größer werdendem p_{O_2}/p_{CO}-Verhältnis verschob sich beim Aufheizvorgang die Temperatur bei der die Inhibierung der O_2-Adsorption unwirksam wurde zu kleineren Temperaturwerten und damit größeren CO-Bedeckungsgraden hin. Offenbar müssen bei der inhibierenden Wirkung einer CO_{ad}-Schicht auf die O_2-Adsorption dynamische Prozesse wie Dichtefluktuationen in der CO_{ad}-Schicht, Reaktions-, sowie Adsorptions- und Desorptionsvorgänge mitberücksichtigt werden, die dazu führen, daß der kritische CO_{ad}-Bedeckungsgrad bei dem die Inhibierung der O_2-Adsorpiton unwirksam wird, vom Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} abhängig wird.

4.4.3 Das Hysterese-Verhalten bei $p_{O_2}/p_{CO} > 20 : 1$

4.4.3.1 Allgemeines

Ein wesentlicher Punkt der in den letzten Abschnitten geführten Analyse der experimentellen Ergebnisse war die Annahme gewesen, daß im CO + O_2-Gemisch die Umwandlung der hex-Phase in die 1 x 1-Phase über CO-Adsorption auf der hex-Phase geschieht. Diese Annahme konnte bewiesen werden, indem gezeigt wurde, daß die Bedingungen der Phasenumwandlung hex ⟶ 1 x 1 tatsächlich nur durch das CO-Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht auf der hex-Phase festgelegt sind. Andererseits war in den Messungen der O_2-Adsorption auf Pt(100) gezeigt worden, daß auch die Sauerstoffadsorption die Phasenumwandlung hex ⟶ 1 x 1 bewirkt. Es sollten nun die Bedingungen untersucht werden, unter denen die Umwandlung der hex-Phase durch die Adsorption von Sauerstoff zustande kommt.
Dazu wurden CO + O_2-Gemische mit einem großen Sauerstoffüberschuß eingestellt und die O_{ad}-Bedeckung über die Messung der Austrittsarbeit verfolgt.

4.4.3.2 Ergebnisse

In Abb. 4.20 sind die mit $\Delta\varphi$ gemessenen Abkühlkurven des Pt(100)-Kristalls im CO + O_2-Gemisch mit Partialdruckverhältnissen p_{O_2}/p_{CO} zwischen 43 : 1 und 210 : 1 dargestellt. In den Experimenten wurde der Kristall bis 930 K aufgeheizt und dann ohne Steuerung der Abkühlgeschwindigkeit wieder abgekühlt. Der gemessene $\Delta\varphi$ -Wert entspricht damit nicht genau dem Gleichgewichtswert, wenn die Abkühlgeschwindigkeit zu groß ist, gegenüber der Geschwindigkeit mit der sich das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht einstellt.

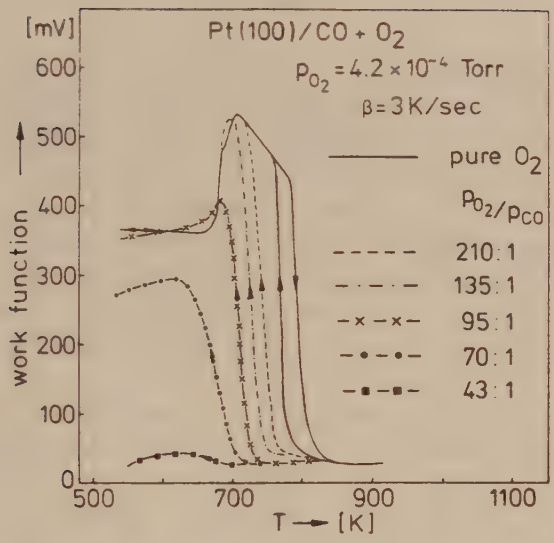


Abb. 4.20 Phasenumwandlung hex - → 1 x 1 beim Abkühlen eines Pt(100)-Kristalles in CO + O_2 mit hohem Sauerstoffüberschuß.

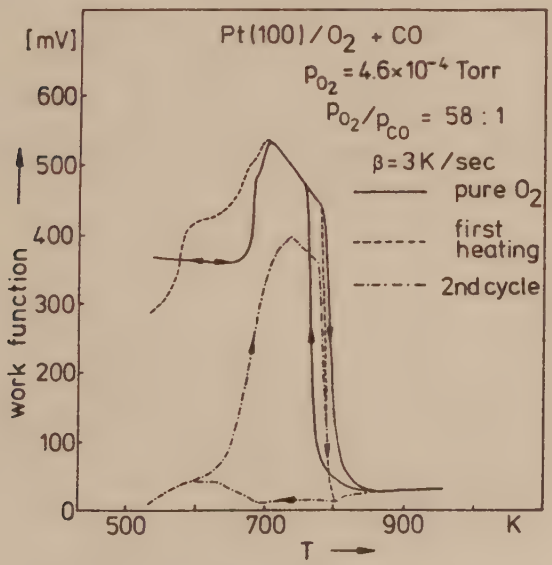


Abb. 4.21 $\Delta\Phi$-Verlauf bei zwei Aufheiz-Abkühl-Zyklen eines Pt(100)-Kristalles in CO + O_2 mit p_{O_2}/p_{CO} = 58:1.

Mit eingezeichnet in Abb. 4.20 ist die $\Delta\varphi$-Hysterese mit reinem Sauerstoff bei $p_{O_2} = 4.2 \times 10^{-4}$ Torr. Der $\Delta\varphi$-Anstieg beim Abkühlen der Probe zeigt die Umwandlung der reinen hex-Phase in eine mit β_2-Sauerstoff bedeckte 1 x 1-Phase an. Mit steigendem CO-Anteil verschiebt sich der Punkt der Phasenumwandlung hex $\rightarrow$ 1 x 1 zu tieferen Temperaturen. Bei einem Partialdruckverhältnis von 70 : 1 wird das Ausgangsniveau der sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche nicht mehr ganz erreicht und bei p_{O_2}/p_{CO} = 43 : 1 bleibt die Phasenumwandlung der hex-Phase durch Sauerstoffadsorption ganz aus.

In einem weiteren Experiment, das in Abb. 4.21 wiedergegeben ist, wurde bei einer OF-Temperatur von 500 K ein CO/O_2-Partialdruckverhältnis von 58 : 1 eingestellt. Beim Aufheizen der Probe ergab sich der in Abb. 4.21 gestrichelt eingezeichnete Verlauf der Austrittsarbeit. Beim Abkühlen der Probe wurde die hex-Phase nicht in eine sauerstoffbedeckte Oberfläche umgewandelt. Lediglich ein kleiner Anstieg der Austrittsarbeit bei 600 K zeigt das Vorliegen einer geringen Sauerstoffbedeckung an. Beim zweiten Aufheizen der Probe adsorbiert oberhalb 600 K Sauerstoff auf der Oberfläche und man erreicht eine Sauerstoffbedeckung, die deutlich unterhalb des mit reinem Sauerstoff gemessenen $\Delta\varphi$-Niveaus bleibt. Die Transformation der sauerstoffbedeckten Oberfläche in die hex-Phase, die bei 800 K abläuft, wird durch den CO-Anteil zu einem tiefer liegenden Temperaturwert hin verschoben.
Weitere Aufheiz-Abkühlzyklen, die nachfolgend mit demselben Partialdruckverhältnis durchfahren wurden, zeigten keine Veränderungen des Hysterese-Verlaufs.
Erhöht man den CO-Anteil weiter bis auf ein Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} von $< 40 : 1$, so bleibt die Austrittsarbeit bei zwischen 500 K und 900 K gemessenen Aufheiz- und Abkühlzyklen in der Nähe des $\Delta\varphi$-Niveaus der reinen hex-Phase. Unter diesen Bedingungen kann die hex-Phase dann nicht mehr durch Sauerstoffadsorption in die 1 x 1-Phase umgewandelt werden.

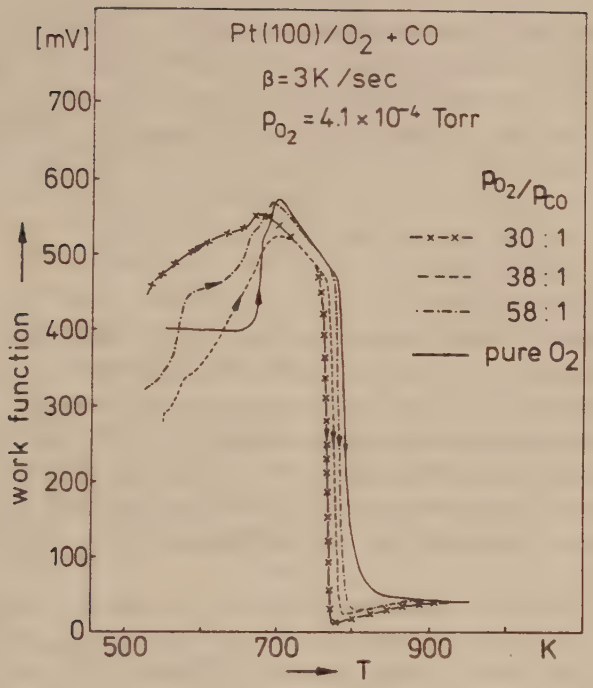


Abb. 4.22 Verlauf der Austrittsarbeit von Pt(100) beim Hochheizen in einem CO + O_2-Gemisch mit großem Partialdruckverhältnis p_{O_2}/p_{CO}.

Um den Einfluß des CO-Partialdruckes auf die Phasenumwandlung in umgekehrter Richtung von der sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche zur hex-Phase zu untersuchen, wurden bei 500 K verschiedene p_{O_2}/p_{CO}-Verhältnisse eingestellt und die $\Delta\varphi$-Aufheizkurven gemessen. In Abb. 4.22 sind die entsprechenden Meßkurven wiedergegeben, die einen viel kleineren Einfluß von CO auf die Phasenumwandlung 1 x 1 → hex zeigen als in umgekehrter Richtung von der hex-Phase in die 1 x 1-Phase. Der $\Delta\varphi$-Verlauf mit CO + O_2 ist sehr ähnlich dem mit reinem Sauerstoff gemessenen Verlauf, bis auf die Tatsache, daß der $\Delta\varphi$-Anstieg durch Entfernung von β_1-Sauerstoff be-

reits bei viel tieferen Temperatur einsetzt. Die $\Delta\varphi$ -Abrißkante, bei der die Phasenumwandlung 1 x 1 ⟶ hex einsetzt, verschiebt sich mit steigendem CO-Anteil zu tieferen Temperaturen; der Unterschied beträgt aber auch bei einem Verhältnis von p_{O_2}/p_{CO} = 30 : 1 nicht mehr als 30 K gegenüber dem Phasenübergang mit reinem Sauerstoff.

4.4.3.3 Diskussion

Die Phasenumwandlung hex⟷1 x 1 der Pt(100)-Oberfläche wird mit reinem Sauerstoff durch die Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte von Sauerstoff auf den entsprechenden Phasen bestimmt, die die für eine Phasenumwandlung notwendigen kritischen Bedeckungsgrade festlegen. Gibt man CO dazu, so hat man zusätzlich zu dem bereits erwähnten Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichten noch den Einfluß der Oberflächenreaktion, die den Bedeckungsgrad von Sauerstoff reduziert.
Der Einfluß der Oberflächenreaktion wiederum ist abhängig von der stationären Konzentration von CO_{ad} auf der Oberfläche, die durch den CO-Partialdruck und die Verweilzeit von chemisorbiertem CO gegeben ist. Letztere verringert sich mit zunehmender Probentemperatur. Eine Diskussion der Verweilzeit von CO_{ad} in Abhängigkeit der beteiligten Parameter wird letztlich sehr kompliziert, weil daran einmal das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht von CO auf der hex-Phase und der sauerstoffbedeckten 1 x 1-Phase beteiligt ist, auf denen CO_{ad} eine unterschiedliche Adsorptionsenergie besitzt, und zum anderen die Oberflächenreaktion, die mit 14 Kcal/mol aktiviert ist. Die Einflüsse können sich zum Teil kompensieren, da mit zunehmender Probentemperatur einerseits die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion erhöht wird, andererseits die Konzentrationen CO_{ad} über die kleiner werdende Verweilzeit herabgesetzt wird. Eine auf quantitativen Überlegungen beruhende Abschätzung der verschiedenen Einflußfaktoren ist nicht möglich, man ist in der Diskussion der Ergebnisse auf qualitative Überlegungen angewiesen.

Die Ergebnisse zeigen, daß der durch Sauerstoffadsorption induzierte Phasenübergang hex → 1 x 1 mit steigendem CO-Partialdruck zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird und unterhalb eines bestimmten p_{O_2}/p_{CO}-Verhältnisses, das etwa bei 50 : 1 liegt, gar nicht mehr stattfindet. Der starke Einfluß des CO-Partialdruckes auf diesen Phasenübergang erklärt sich aus dem geringen Haftkoeffizienten von Sauerstoff auf der hex-Phase. Dadurch wird die Kinetik der Sauerstoffadsorption auf der hex-Phase sehr langsam und die Oberflächenreaktion von CO_{ad} mit O_{ad} hält den Bedeckungsgrad von Sauerstoff auf der hex-Phase unterhalb des kritischen Wertes, der für die Einleitung der Phasenumwandlung hex → 1 x 1 notwendig ist.

Durch Temperaturerniedrigung wird die Desorptionsrate von Sauerstoff erniedrigt, während die Adsorptionsrate in erster Näherung gleich bleibt. Die effektive Adsorptionsrate, die sich aus der Differenz zwischen Adsorption und Desorption ergibt, kann damit erhöht werden bis zu einem Grenzwert, wenn der Einfluß der Desorption vernachlässigbar wird. Ist der CO-Partialdruck hoch genug, daß auch in diesem Fall noch die Oberflächenreaktion über die O_2-Adsorption dominiert, kann der für die Phasenumwandlung notwendige kritische Bedeckungsgrad von Sauerstoff auf der hex-Phase nicht mehr erreicht werden.

Die Phasenumwandlung von der sauerstoffbedeckten 1 x 1-Phase in die sauerstofffreie hex-Phase wird in viel geringem Maße durch CO beeinflußt, was mit dem wesentlich höheren Haftkoeffizienten von Sauerstoff auf der 1 x 1-Phase zu erklären ist. Dadurch werden freie Oberflächenplätze, die durch die Oberflächenreaktion gebildet werden, sofort wieder mit Sauerstoff belegt. Der Einfluß der Oberflächenreaktion macht sich aber bemerkbar, indem der kritische Bedeckungsgrad für die Phasenumwandlung 1 x 1 → hex bereits bei tieferen Temperaturen erreicht wird als mit reinem Sauerstoff.

Die in Abb. 4.21 gezeigte Hysterese des O_2/CO-Gemisches weist ein ungewöhnliches Verhalten bei tiefer Temperatur auf. Die Austrittsarbeit bleibt beim Abkühlen in der Nähe des $\Delta\Phi$-Niveaus der hex-Phase und erst beim Aufheizen setzt die Sauerstoffadsorption ein und die Austrittsarbeit steigt an. Dies ist vermutlich auf kinetische Effekte in Folge der relativ großen Abkühlgeschwindigkeit (2 - 5 K/sec) zurückzuführen und auf die Tatsache, daß die

Adsorption von Sauerstoff auf der hex-Phase mit steigender Temperatur beschleunigt wird (s. 2.3).
Die Messungen der durch O_2-Adsorption induzierten Phasenumwandlung hex ⟶ 1 x 1 zeigten, daß bei den Partialdruckverhältnissen der Oszillationen, die zwischen 10 : 1 $< p_{O_2}/p_{CO} <$ 50 : 1 liegen, die Umwandlung der hex-Phase in die 1 x 1-Struktur nur über die Adsorption von CO auf der hex eingeleitet werden kann.

4.4.4 Der Einfluß von Oberflächendefekten

Der Einfluß von Oberflächendefekten auf die katalytische Aktivität von Platinoberflächen ist vielfach untersucht worden mit dem Ergebnis, daß die katalytische CO-Oxidation auf Platinoberflächen eine strukturunempfindliche Reaktion darstellt /30/. Hopster und Ibach /75/ untersuchten die O_2-Adsorptionsgeschwindigkeit von verschieden gestuften Platinoberflächen und die Reaktionsfähigkeit des an Stufen gebundenen Sauerstoffs. Sie fanden, daß Stufen die Adsorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff stark erhöhen, daß aber der dort gebundene Sauerstoff wesentlich weniger reaktionsfähig ist und eine Kompensation beider Effekt eintreten kann, wenn die Reaktionsbedingungen entsprechend gewählt sind.
In verschiedenen Messungen der kinetischen Oszillationen der CO-Oxydation auf Platin-Oberflächen ist über Abhängigkeiten des Oszillationsverhaltens von den Kristallitstrukturen polykristallinen Platinmaterials berichtet werden /24/. Der Einfluß von Oberflächendefekten wurde nicht zuletzt bei der Messung der kinetischen Oszillationen auf einem Pt(111)s-Kristall deutlich sichtbar, wo die Amplitude der Oszillationen mit der Stufendichte korreliert war /2/. In den in 2.3 vorgenommenen Messungen der O_2-Adsorption auf Pt(100) war die Adsorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff auf der hex-Phase eindeutig bestimmt von dem Anteil an Oberflächendefekten. Der an den Stufen gebundene Sauerstoff, der von Norton et al. /39/ $ß_3$-Sauerstoff genannt wurde, ist fester gebunden und erscheint im TD-Spektrum als breiter Peak bei Temperaturen um 850 K.

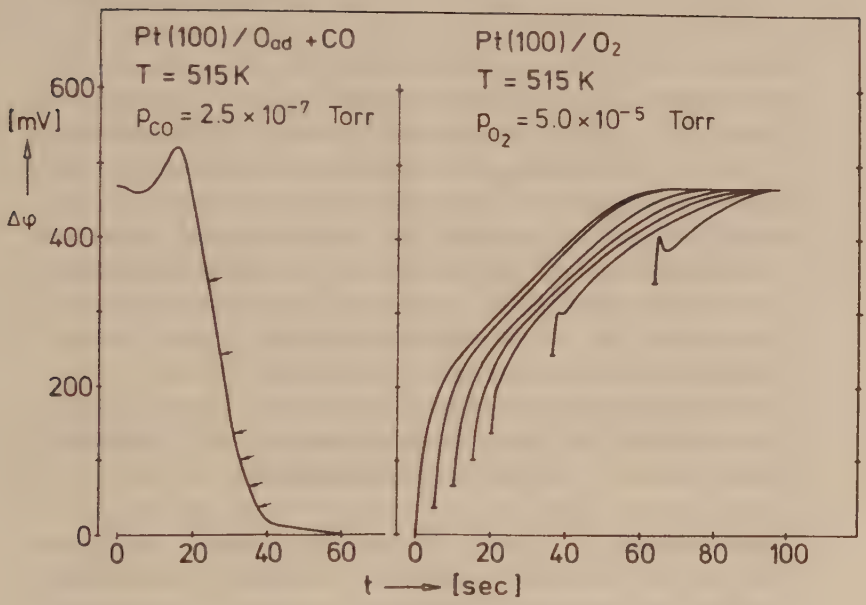


Abb. 4.23 Messung der Sauerstoffadsorption nach unvollständigem Entfernen von präadsorbiertem Sauerstoff.

Um das Adsorptions- und Reaktionsverhalten des an Defektplätzen gebundenen Sauerstoffs auf Pt(100) zu untersuchen, wurde folgendes Experiment durchgeführt.

Die Pt(100)-Oberfläche wurde mit Sauerstoff gesättigt und bei 515 K wurde der präadsorbierte Sauerstoff zum Teil durch Reaktion mit einer bestimmten Dosis CO entfernt. In Abb. 4.23 ist in der linken Hälfte die über $\Delta\varphi$ gemessene Reaktion von präadsorbiertem Sauerstoff mit CO dargestellt. An den mit Pfeilen in der Abbildung gekennzeichneten Stellen wurde die Oberflächenreaktion durch Schließen des CO-Leakventiles unterbrochen und erneut Sauerstoff

bei derselben Temperatur adsorbiert. Die gemessenen $\Delta\varphi$ -Adsorptionskurven sind im rechten Teil der Abbildung wiedergegeben. Was auffällt, ist der sehr steile Anfangsanstieg der Kurven, der bei den bei $\Delta\varphi = 0$ beginnenden Kurve 150 bis 200 mV ausmacht. Dieser schnell adsorbierende Sauerstoff kann der O_2-Adsorption an Defektplätzen zugeschrieben werden, die einen hohen Haftkoeffizienten für die dissoziative Sauerstoffadsorption aufweisen /30/. Dieser Anfangsanstieg ist bei den Adsorptionskurven, die nach einem teilweisen Abreagieren des präadsorbierten Sauerstoffs aufgenommen wurden, wesentlich kleiner. Die direkte Schlußfolgerung daraus ist, daß der an Defekten haftende Sauerstoff reaktionsträger ist als der übrige Sauerstoff und erst reagiert, wenn der andere Sauerstoff bereits entfernt ist.

Überträgt man den Zusammenhang zwischen der Reaktionsträgheit und der höheren Adsorptionsgeschwindigkeit von an Defekten gebundenem Sauerstoff auf das Oszillationsgeschehen, so ergibt sich damit die Möglichkeit, eine zeitliche Variation der Adsorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff über das selektive Abreagieren des auf der Oberfläche gebundenen Sauerstoffs herbeizuführen. Ob dies zu einem stationären Zustand führt oder ob ein oszillatorischer Mechanismus ermöglicht wird, läßt sich aus den experimentellen Ergebnissen bis jetzt nicht entscheiden. Der oszillatorische Mechanismus, der damit ablaufen könnte, wäre sehr ähnlich dem von Sales und Maple /7, 8/ vorgeschlagenen Mechanismus der Oszillationen bei hohen CO- und O_2-Partialdrucken, der über die unterschiedliche Reaktivität zweier verschieden fest gebundenen Sauerstoffspezies abläuft.

In den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ergaben sich keine Hinweise auf einen Einfluß des Defektanteils auf das oszillatorische Verhalten der Platinoberfläche. Das oszillatorische Verhalten der glatten Pt(100)-Oberfläche unterschied sich nicht von dem der fehlorientierten Pt(100)-Oberfläche, die eine entsprechend hohe Defektkonzentration besitzt.

4.4.5 Zusammenfassung

Die Messung der Oberflächenbedeckungen auf Pt(100), die sich unter stationären Bedingungen bei verschiedenen p_{O_2}/p_{CO}-Verhältnissen einstellen, läßt verschiedene Zustände in Abhängigkeit von den Probentemperatur und dem Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} erkennen.
Bei tiefen Temperaturen ($T < 450$ K) wird die O_2- Adsorption inhibiert und die Oberfläche ist mit CO_{ad} bedeckt. Wird durch Temperaturerhöhung die CO-Bedeckung unter einen kritischen Wert gebracht, der vom Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} abhängig ist, wird die CO-Schicht durch Adsorption von O_2 und Reaktion entfernt und es baut sich eine Sauerstoffbedeckung auf. Mit der Bildung der Sauerstoffphase tritt die hex-Phase in Erscheinung. Mechanismen, die die CO-Phase durch gleichzeitig vorliegenden Sauerstoff stabilisieren, sorgen dafür, daß sich im $\Delta\Phi$-Maximum erneut eine c(2 x 2)-Struktur bilden kann.

Die Umwandlung der hex-Phase in die 1 x 1-Struktur kann bei $p_{O_2}/p_{CO} < 50 : 1$ nur durch CO-Adsorption auf der hex-Phase erfolgen. Ist die Temperatur höher als es der entsprechenden Phasenübergangstemperatur entspricht, erfolgt die Bildung der hex-Phase irreversibel. Für die Umwandlung der sauerstoffbedeckten Oberfläche in die hex-Phase wurde unter diesen Bedingungen eine Aktivierungsenergie von 25 Kcal/mol bestimmt, die vermutlich der aktivierten Umwandlung der reinen 1 x 1-Phase, die als Zwischenstufe angenommen wird, in die hex-Phase zuzuordnen ist.

4.5 Inselbildungsmechanismen

4.5.1 Einschränkungen bei der Anwendung der LEED-Methode

LEED als eine Beugungsmethode zeigt bei der Anwendung auf eine bestimmte Oberfläche nur denjenigen Teil, der in einer periodisch geordneten Struktur vorliegt. Der Anteil des Oberflächengeschehens, der ohne den Aufbau von regelmäßigen Atomanordnungen verläuft, ist mit LEED nicht analysierbar bzw. tritt nur als diffuser Untergrund in Erscheinung. Der Ordnungsgrad einer Struktur spiegelt sich in der Intensitätsverteilung eines Reflexprofiles wi - der, in dem Informationen über die Größe und die Verteilung der geordneten Oberflächenbereiche enthalten sind.
In der Anwendung der LEED-Methode ist eine zweite Einschränkung vorhanden, die darin besteht, daß nur ein bestimmter Teil der Oberfläche, der gleich dem Durchmesser des LEED-Elektronenstrahls ist (ca. 0,5 mm), analysiert wird. In diesem Bereich wird über alle vorliegenden Domänen summiert, was zu Fehlinterpretationen führen kann, wenn die Inselverteilung räumlich und zeitlich inhomogen wird.
Liegen räumlich inhomogene Inselverteilungen vor, wobei der Durchmesser der einzelnen Domänen größer oder gleich der Transferweite des Elektronenstrahls von ca. 100 Å sein soll, so zeigt das Beugungsbild eine Überlagerung der Beugungsbilder der einzelnen Domänen im Bereich des Elektronenstrahls, wobei die Inselverteilung in einem lokalen Bereich von einigen Hundert oder Tausend Angström sehr verschieden von der aus dem Beugungsbild ermittelten Verteilung sein kann.
Ein zeitlich inhomogenes Verhalten der Inselverteilung wäre gegeben, wenn bei den Oszillationen verschiedene Bereiche, die innerhalb des Durchmessers des Elektronenstrahls liegen, mit verschiedener Phase und/oder verschiedener Frequenz oszillieren. Der gemessene zeitliche Intensitätsverlauf würde dann keine direkten Rückschlüsse mehr über das Verhalten der Oszillationen erlauben.

Es ist noch eine dritte Art von Einschränkungen bei der Anwendbarkeit der LEED-Methode auf die Oszillationen zu diskutieren, die

in der Beeinflussung des Oberflächengeschehens durch die Einwirkung des Elektronenstrahls besteht. Diese auch unter "beam damaging" bekannten Effekte lassen sich bei den durchgeführten LEED-Experimenten nicht vollkommen ausschließen, aber alle experimentellen Erfahrungen, u.a. die Gleichheit der mit LEED und mit $\Delta\varphi$ gemessenen Periodendauer der Oszillationen, sprechen gegen einen spürbaren Einfluß dieser Effekte.

4.5.2 Inselstrukturen bei den Oszillationen

Bei den LEED-Messungen der kinetischen Oszillationen im Temperaturbereich von 470 K bis 500 K und Gesamtdrücken im 10^{-4} Torr-Bereich traten die hex-Phase und die c (2 x 2)-Struktur von CO im Beugungsbild als scharfe Reflexe in Erscheinung, deren Intensität sich mit derselben Periodendauer wie die Austrittsarbeit änderte. Daraus kann geschlossen werden, daß ein wesentlicher Teil des Oberflächengeschehens über einen Inselmechanismus abläuft, in dem die hex-Phase und das chemisorbierte CO in Inseln geordnet vorliegen, deren Durchmesser sich mindestens im Bereich der Transferweite des Elektronenstrahl von ca. 100 Å bewegt. Über die Verteilung des Sauerstoffs liefert das Beugungsbild keine Aussage, da der β_2-Sauerstoff keine Überstruktur auf Pt(100) erzeugt.
Die Untergrundhelligkeit des LEED-Schirmes, die Rückschlüsse auf den Anteil von ungeordnetem Adsorbat auf der Oberfläche zuläßt, war bei diesen Messungen erhöht gegenüber Bedingungen, unter denen ansonsten wohlgeordnete Adsorbatstrukturen erzeugt wurden. Sie lag aber weit unter der Untergrundhelligkeit, die bei ungeordneter Adsorption von CO und Sauerstoff auf der Oberfläche zu beobachten ist, so daß der Anteil an nicht in Inseln angeordnetem Adsorbat bei den genannten Messungen als gering bezeichnet werden kann.
Die Erzeugung von Oszillationen auf Pt (100) hängt nicht notwendigerweise mit der Ausbildung einer Fernordnung zusammen. Durch Änderung der äußeren Bedingungen von Druck und Temperatur lassen sich Oszillationen großer $\Delta\varphi$ -Amplitude einstellen, bei denen

das LEED-Bild nur mehr diffuse, von der Untergrundhelligkeit kaum noch unterscheidbare Überstrukturreflexe zeigt. Beispiele von Oszillationen dieser Art werden in 4.6 diskutiert.
Bei Annahme eines Inselmechanismuses der Oszillationen sollten sich Veränderungen der Inselgrößen im Verlauf einer Oszillationsperiode an Hand der Halbwertsbreite der Überstrukturreflexe verfolgen lassen, die der Inselgröße umgekehrt proportional ist. Eine Analyse der Reflexprofile der hex-Phase und der c (2 x 2)-Struktur bei den in Abb. 4.7 dargestellten Oszillationen ergab keine nachweisbaren Veränderungen der Halbwertsbreite im Verlauf einer Oszillationsperiode. Dies kann einmal daran liegen, daß das LEED-Instrument nur Veränderungen der Inselgröße erkennen läßt, die unterhalb der Transferweite von ca. 100 Å liegen, und zum anderen am Mechanismus der Oszillationen selbst, der nicht notwendigerweise mit einer Veränderung der mittleren Inselgröße gekoppelt sein muß.
Eine Reihe von LEED-Messungen an Oszillationen, die unter anderen T, p-Bedingungen eingestellt wurden, zeigten allerdings, daß sehr wohl Veränderungen der Inselgrößen zu beobachten sind. Die Ergebnisse dieser Messungen und die Konsequenzen, die sich daraus für den mechanistischen Ablauf der Oszillationen ergeben, werden in den nächsten Abschnitten diskutiert.

4.5.3 Experimentelle Ergebnisse

4.5.3.1 Inselgrößenveränderungen der c (2 x 2)-Struktur bei den Hysterese-Messungen von CO + O_2 auf Pt (100)

Im Abschnitt 4.4 wurden bereits die Unterschiede in den LEED-Reflexintensitäten und im $\Delta\varphi$-Verhalten erörtert, die man erhält, wenn man einen Pt (100)-Kristall einmal in reinem CO und zum anderen in einer Mischung von CO + O_2 aufheizt und wieder abkühlt. Aus den dabei erhaltenen Resultaten wurde versucht, die Stabilität der verschiedenen Oberflächenphasen bei den kinetischen Oszillationen zu verstehen.

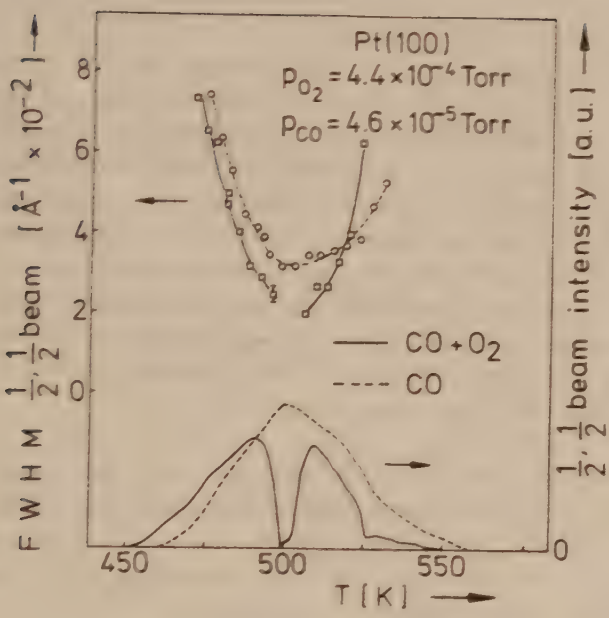


Abb. 4.24 Vergleich der Intensität und Halbwertsbreite der c (2 x 2)-Struktur beim Hochheizen eines Pt (100)-Kristalles in reinem CO und in CO + O_2 mit p_{O_2}/p_{CO} = 10 : 1. Die Abbildung ist ein Teilausschnitt aus den in Abb. 4.11 gezeigten Meßdaten.

In Abb. 4.24 sind in einem vergrößerten Ausschnitt die c(2x2)-Intensitätskurve aus Abb. 4.11 wiedergegeben, die beim Hochheizen eines Pt (100)-Kristalles in reinem CO und in CO + O_2 mit p_{O_2}/p_{CO} = 10 : 1 gemessen wurden. Miteingezeichnet sind die Halbwertsbreiten des 1/2, 1/2-Reflexes, die aus der Auswertung der gemessenen Reflexprofile ermittelt wurden. Die Halbwertsbreite des 1/2, 1/2-Reflexes der c (2 x 2)-Struktur, die mit reinem CO erzeugt wurde, zeigt ein übliches Verhalten mit einem Minimum der Halbwertsbreite am Maximum der c (2 x 2)-Intensität. An diesem Punkt ist der Bedeckungsgrad von CO gleich 0,50. Dies entspricht dem idealen Bedeckungsgrad der c (2 x 2)-Struktur und damit sind

an diesem Punkt die besten Voraussetzungen für die ungestörte Ausbildung großer c (2 x 2)-Inseln gegeben.
Vergleicht man damit die Halbwertsbreite des 1/2, 1/2-Reflexes, die in der Mischung von CO + O_2 gemessen wurde, so liegt diese bis zu einer Temperatur von 520 K durchwegs unter der Halbwertsbreite, die mit reinem CO ermittelt wurde. Der Unterschied vergrößert sich in Richtung des Minimums der Halbwertsbreite und erreicht einen maximalen Wert bei 505 K, wo die Halbwertsbreite des 1/2, 1/2-Reflexes des CO + O_2-Gemisch am kleinsten ist. Geht man zurück auf die Darstellung der Intensitäten in Abb. 4.11, so erkennt man, daß sich an diesem Punkt die c (2 x 2)-Struktur die beim Aufheizvorgang bei 495 K zerstört wurde, im Maximum der Austrittsarbeit erneut gebildet hat.

Damit ist eine starke Beeinflussung der Inselverteilung der c(2 x 2)-Struktur durch koadsorbierten Sauerstoff festzustellen. Mit großer O_{ad}-Konzentration tritt bevorzugt die Bildung großer Inseln auf. Es ergeben sich durch die Wirkung von O_{ad} wesentlich größere Inseldurchmesser als selbst mit reinem CO bei einem idealen Bedeckungsgrad von θ_{CO} = 0.5 entstehen.

In Abb. 4.25 ist die Entwicklung der c(2 x 2)-Struktur an Hand der Reflexintensitäten und der Reflexhalbwertsbreite gezeigt, die man beim Abkühlen eines Pt(100)-Kristalles im CO + O_2-Gemisch erhält. Die Abbildung enthält einen Teilausschnitt aus dem in Abb. 4.17 dargestellten Experiment, das in 4.4.2.3 diskutiert wurde.

Während des Abkühlvorganges bei etwa 490 K wird durch CO-Adsorption die hex-Phase in die c(2 x 2)-Struktur umgewandelt. Wie die Austrittsarbeit zeigt (vgl. Abb. 4.17), liegt am Ende dieses Umwandlungsprozesses eine reine CO-Bedeckung vor. Diese ist aber instabil und wird durch nachfolgende Sauerstoffadsorption wiederaufgelöst. Im Maximum der Austrittsarbeit wird die c(2 x 2)-Struktur erneut gebildet (vgl. Abb. 4.17), nun aber mit einem wesent-

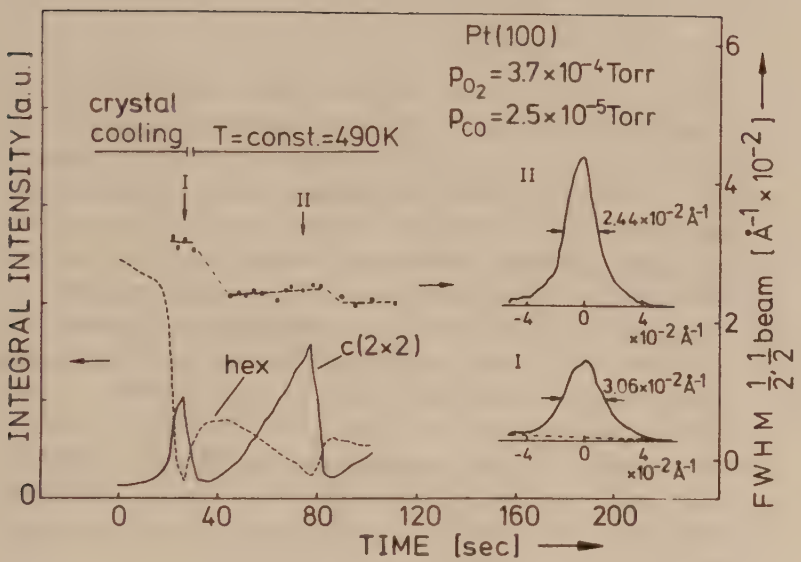


Abb. 4.25 Entwicklung der Intensität und Halbwertsbreite der c(2 x 2)-Struktur beim Abkühlen eines Pt(100)-Kristalles im CO + O_2-Gemisch. Die Abbildung ist ein Teilausschnitt aus der in Abb. 4.17 dargestellten Messung.

lich größeren Inseldurchmesser, wie man am Verlauf der Halbwertsbreite in Abb. 4.23 erkennt. In den darauffolgenden Oszillationen, die bei konstant gehaltener Temperatur auftreten, sind nur relativ kleine Änderungen der Halbwertsbreite sichtbar.

In diesem Experiment ist ebenfalls die Wirkung von koadsorbiertem Sauerstoff auf die Inselverteilung der c(2 x 2)-Struktur sichtbar, der eine Vergrößerung des mittleren Inseldurchmessers bewirkt. Zudem hängt offenbar die Stabilität der c(2 x 2)-Inseln ebenfalls von Inseldurchmesser ab bzw. ist mit diesem korreliert. Zusammenfassend läßt sich ein starker Einfluß von koadsorbiertem Sauerstoff auf die CO-Inselverteilung erkennen, wobei der Einfluß von Sauerstoff die Bildung größerer CO-Inseln bewirkt.

4.5.3.2 Veränderungen der Inselgröße der c (2 x 2)-Struktur bei den Oszillationen

Bei den in Abb. 4.7 dargestellten Oszillationen mit 300 mV $\Delta\varphi$-Amplitude zeigen die LEED-Intensitäten die vollständige Umwandlung der hex- und c (2 x 2)-Struktur in den entsprechenden Oszillationsphasen. Diesen vollständigen Verlauf der Phasenumwandlung findet man nur, wenn die Temperatur und die Partialdrücke ganz genau bestimmten Bedingungen genügen, die durch Probieren festgestellt werden müssen. Liegen diese Idealbedingungen nicht vor, findet man auch Oszillationen der Reflexintensitäten, aber je nachdem, in welcher Richtung von den optimalen Bedingungen abgewichen wird, ist entweder die c (2 x 2)- oder die hex-Phase im Überschuß vorhanden und wandelt sich nicht mehr vollständig in die andere Phase um. Die Intensitätsoszillationen dieser Phase zeigen dann einen zeitlich konstanten Anteil dem ein Anteil überlagert ist, der periodischen Intensitätsänderungen unterworfen ist.

Die quantitative Festlegung von Temperatur- und Partialdruckbedingungen für das Auftreten eines bestimmten Oszillationstypus wurde noch nicht durchgeführt und erschien zunächst auf Grund einer Reihe von Imponderabilien, die mit dem Einstellen von Oszillationen verbunden sind wie Oberflächenqualität, Gasreinheit usw. wenig erfolgversprechend zu sein.

Bestimmte Erfahrungen lassen sich jedoch verallgemeinern: Eine Erhöhung der Probentemperatur wie eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes begünstigen die Bildung der hex-Phase, während die c (2 x 2)-Struktur bevorzugt gebildet wird, wenn der Partialdruck von CO erhöht wird und die Temperatur der Probe abgesenkt wird. Im nachfolgenden Abschnitt soll je ein Beispiel von Oszillationen mit überwiegender hex-Phase und mit überwiegender c(2x2)-Phase erörtert werden.

In Abb. 4.26 sind Oszillationen von Reflexintensitäten gezeigt, die bei T = 505 K, $p_{O_2} = 4{,}6 \times 10^{-4}$ Torr und $p_{CO} = 2 \times 10^{-5}$ Torr gemessen wurden. Die im rechten Teil der Abbildung dargestellten Oszillationen, die eine regelmäßige Struktur aufweisen, sollen zunächst diskutiert werden.

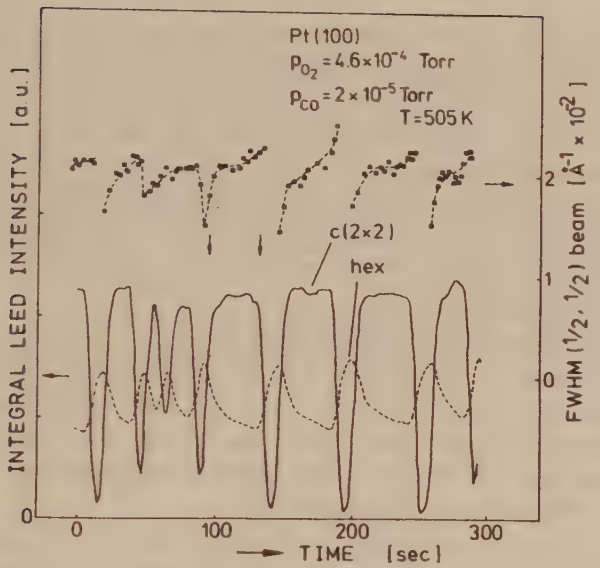


Abb. 4.26 Intensitätsverlauf der hex-Phase und der c(2x2)-Struktur zusammen mit der Halbwertsbreite des 1/2,1/2-Reflexes bei Oszillationen auf Pt(100).

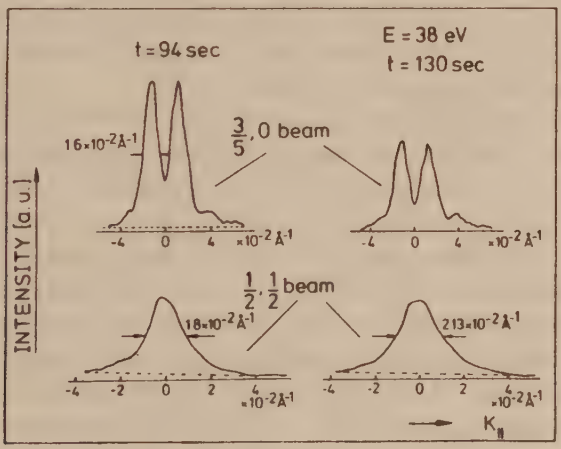


Abb. 4.27 Beispiele von Reflexprofilen der hex-Phase und der c(2x2)-Struktur, die an den in Abb. 4.26 mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen gemessen wurden.

Die Reflexintensitäten der hex-Phase und der c (2 x 2)-Struktur oszillieren mit einer Periodendauer von etwa einer Minuten. Zwischen dem Verlauf der hex- und dem der c (2 x 2)-Intensität besteht eine ähnliche Korrelation wie bei den in Abb. 4.7 wiedergegebenen Oszillationen mit dem Unterschied allerdings, daß bei den in Abb. 4.26 dargestellten Oszillationen die Intensität der hex-Phase in keinem Abschnitt auf Null zurückgeht. Der Intensitätsverlauf der c (2 x 2)-Struktur dagegen zeigt vollständige Strukturumwandlung an.

Der Beginn des Intensitätsabfalles der c (2 x 2)-Struktur fällt zusammen mit dem Anstieg der hex-Intensität, während der Anstieg der c (2 x 2)-Intensität nicht genau mit dem Maximum der hex-Intensität korreliert. Dies deutet auf eine Überlagerung von mehreren im Bereich des LEED-Elektronenstrahles gleichzeitig stattfindenden Vorgängen hin.

Die Halbwertsbreite des 1/2, 1/2-Reflexes nimmt einen charakteristischen, asymmetrischen Verlauf innerhalb einer Oszillationsperiode und steht bei Bildung und Zerfall der c (2 x 2)-Struktur in unterschiedlicher Beziehung zur integralen Reflexintensität der c (2 x 2)-Struktur. Damit ergeben sich deutlich unterschiedliche Inselverteilungen der c (2 x 2)-Struktur beim Bildungs- und Zerfallprozeß dieser Phase.

Bei Entstehung der c (2 x 2)-Struktur dominieren große Inseln, der Zerfallsprozeß dagegen verläuft über eine Verringerung der mittleren Inselgröße der c (2 x 2)-Struktur. Im Bereich konstanter c (2 x 2)-Intensität zeigt die Halbwertsbreite einen Anstieg von kleineren Werten zu Beginn dieser Phase zu einer größeren Halbwertsbreite am Ende dieser Phase hin. Da die integrale Reflexintensität eines kohärent streuenden Bereiches nach der kinematischen Näherung proportional der Zahl der Streuzentren ist, bleibt die Menge des in den c (2 x 2)-Inseln angeordneten CO in diesem Abschnitt gleich, aber die Inselverteilung ändert sich zu einer kleineren Durchschnittsgröße der Inseln hin.

Profilauswertungen des aufgespaltenen 0, 3/5-Reflexes der hex-Phase erbrachten keine nachweisbaren Änderungen der Halbwertsbreite im Verlauf der Oszillationen. Die Reflexe der hex-Phase sind durchwegs sehr scharf mit einer Halbwertsbreite, die in der Nähe

der Instrumentenfunktion liegt. In Abb. 4.27 sind Beispiele von Reflexprofilen der hex-Phase und der c (2 x 2)-Struktur wiedergegeben, die an den in Abb. 4. 26 mit Pfeilen gekennzeichneten Zeitpunkten gemessen wurden.
Die in der linken Bildhälfte von Abb. 4.26 gezeigten Oszillationen weisen keinen klaren Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite der c (2 x 2)-Struktur und der Oszillationsphase auf. Die Intensität der c (2 x 2)-Struktur geht bei diesen Oszillationen nicht auf Null zurück und nimmt einen unregelmäßigen Verlauf. Vermutlich hat man es hier mit der Überlagerung mehrerer Vorgänge im Bereich des Elektronenstrahls zu tun.

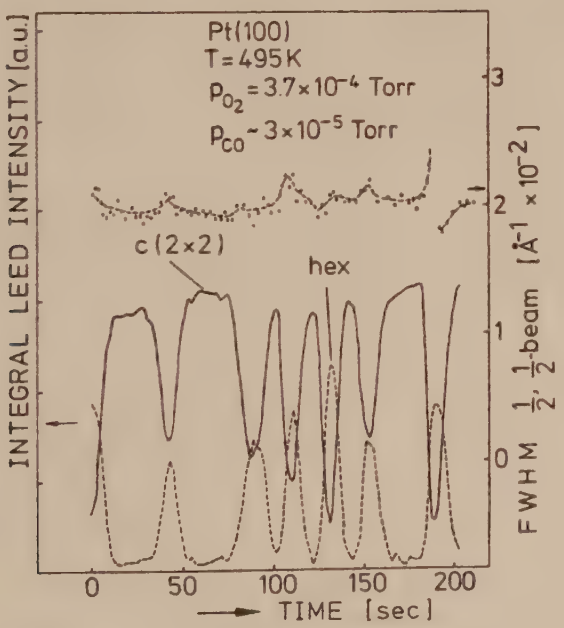


Abb. 4.28 Intensitätsverlauf der hex-Phase und der c (2 x 2)-Struktur zusammen mit der Halbwertsbreite der c (2 x 2)-Struktur bei kinetischen Oszillationen auf Pt (100).

In Abb. 4.28 sind Oszillationen der Reflexintensitäten dargestellt, bei denen die p, T-Bedingungen so gewählt worden waren, daß die c (2 x 2)-Struktur ein Übergewicht gegenüber der hex-Phase besaß. Die Rollen der hex- und c (2 x 2)-Struktur der vorigen Messung sind hier vertauscht: Die hex-Phase wird nun vollständig umgewandelt, während die c (2 x 2)-Struktur einen konstanten Anteil besitzt, der an den Oszillationen nicht teilzunehmen scheint.

Im Unterschied zu den in Abb. 4.26 gezeigten Oszillationen, sind hier die Intensitätsverläufe der hex-Phase und der c (2 x 2)-Struktur wesentlich enger miteinander korreliert, so daß sich ein nahezu spiegelsymmetrisches Verhalten der Intensitätskurven bezüglich einer zur Zeitachse parallel laufenden Linie ergibt.

Die Veränderungen der Halbwertsbreite der c (2 x 2)-Struktur bei den hier dargestellten Oszillationen weist eine unterschiedliche Charakteristik auf im Vergleich zu den in Abb. 4.26 wiedergegebenen Oszillationen, in denen die hex-Phase dominierte. In den Minima der c (2 x 2)-Intensität treten die maximalen Halbwertsbreiten der c (2 x 2)-Struktur auf. Nur nach der letzten vollständigen Oszillationsperiode in Abb. 2.28, als die c (2 x 2)-Intensität fast auf Null zurückgeht, zeigt die Halbwertsbreite eine Unstetigkeit, wie sie bei den in Abb. 2.26 dargestellten Oszillationen charakteristisch war.

Daraus ergibt sich, daß die Änderungen der Inselverteilung der c (2 x 2)-Struktur bei den Oszillationen nicht einheitlicher Natur sind, sondern davon abhängen, welche p, T-Bedingungen eingestellt wurden. Überwiegt die hex-Phase, so findet man große Unterschiede in den Inselgrößen bei Bildung und Zerfall der c (2 x 2) - Struktur, während bei einem Überwiegen der c (2 x 2)-Struktur, die Inselgröße korreliert ist mit der Intensität der c (2 x 2)-Struktur und einen stetigen Verlauf zeigt.

4.5.4 Diskussion

In den Hysteresemessungen von CO + O_2 auf Pt (100) war festgestellt, daß koadsorbierter Sauerstoff eine Vergrößerung des mittleren Inseldurchmessers der c (2 x 2)-Struktur bewirkt. Ohne eine gleichzeitig vorhandene Sauerstoffbedeckung wurde eine c(2 x 2)-Struktur beobachtet, die einen wesentlich kleineren, mittleren Inseldurchmesser aufweist. Diese CO-Bedeckung war aber instabil und wurde durch nachfolgende Sauerstoffadsorption wieder aufgelöst. Damit besteht offenbar ein Zusammenhang zwischen der Stabilität der c (2 x 2)-Struktur und der Größe ihrer Inseln. Betrachtet man die Änderung der Inselgröße bei den in Abb. 4.26 dargestellten Oszillationen, so findet man, daß auch dort die Auflösung der c (2 x 2)-Struktur beginnt, wenn der Inseldurchmesser abnimmt, während die Entstehung großer c (2 x 2)-Inseln den Intensitätsanstieg der c (2 x 2)-Struktur einleitet. Zieht man die Änderung der Sauerstoffbedeckung mit in Betracht, die man aus der in Abb. 4.7 dargestellten Phasenbeziehung zwischen der Austrittsarbeit und den Reflexintensitäten erhält, so korrelieren die großen c (2 x 2)-Inseln mit einem großen Sauerstoffbedeckungsgrad, während die Verkleinerung des Inseldurchmessers mit dem Abbau der Sauerstoffbedeckung einhergeht.

Es zeigen sich dieselben Beziehungen der Inselgröße zu der Menge an koadsorbiertem Sauerstoff, die auch bei den Hysteresemessungen beobachtet worden waren. Es liegt, wenn man die gemachten Beobachtungen verallgemeinert, eine wechselseitige Beziehung zwischen dem Sauerstoffbedeckungsgrad, dem mittleren Inseldurchmesser der c (2 x 2)-Struktur und der Stabilität der CO-Bedeckung vor, die es zu erklären gilt.

Prozesse der Inselbildung von adsorbierten Teilchen sind auf Wechselwirkungen der Adteilchen untereinander zurückzuführen, so daß die Betrachtung dieser Einflüsse am ehesten einen Weg zum Verständnis dieser Phänomene zu liefern vermag.

Bekannt ist, daß zwischen koadsorbierten CO- und Sauerstoffteilchen eine repulsive Wechselwirkung besteht, deren Zustandekommen in 3.1 erläutert wurde. Geht man davon aus, daß auf der Oberfläche eine bestimmte Menge von chemisorbierten CO-Molekülen gebunden

vorliegt und fügt man nun eine gewisse Menge an koadsorbiertem Sauerstoff hinzu, so wird die repulsive Wechselwirkung zwischen CO_{ad} und O_{ad} dazu führen, daß der chemisorbierte Sauerstoff das vorhandene CO dichter zusammendrängt und die Bildung von Inseln aus chemisorbiertem CO erleichtert. Ist die Diffusion von CO schnell genug gegenüber der Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion, so ist zusätzlich der Einfluß von Transportvorgängen zu betrachten. CO-Moleküle, die in die Sauerstoffinseln hinein adsorbieren, wandern dann von diesen Bezirken, wo sie auf Grund der repulsiven Wechselwirkungen mit O_{ad} energetisch sehr ungünstig liegen, zu Gebieten, in denen die Sauerstoffkonzentration gering ist. Diese Diffusionsvorgänge erhöhen gleichfalls die Konzentration von CO_{ad} in den CO-Inseln.

Auch die Erhöhung der Stabilität der c (2 x 2)-Struktur mit der Menge an koadsorbiertem Sauerstoff läßt sich aus den genannten Überlegungen heraus leicht verstehen.

In den Messungen der Hysterese von CO + O_2 auf Pt (100) hatte sich gezeigt, daß chemisorbiertes CO die O_2-Adsorption zu inhibieren vermag. Die inhibierende Wirkung von CO_{ad} verliert ihren Einfluß, wenn ein kritischer Bedeckungsgrad von CO_{ad} unterschritten wird, und erhöht sich, wenn man den Bedeckungsgrad von CO_{ad} erhöht. Dies führt zu der direkten Schlußfolgerung, daß eine Erhöhung der CO-Dichte in den mit Sauerstoff koexistierenden Inseln der c (2 x 2)-Struktur die Stabilität dieser Inseln erhöht, da die Sauerstoffadsorption in die CO-Inseln hinein dadurch verhindert wird. Erst wenn der CO-Bedeckungsgrad in diesen Inseln unter einen kritischen Wert sinkt, kann Sauerstoffadsorption eintreten und die Auflösung der CO-Inseln bewirken.

Es erhebt sich nun die Frage, warum der Verlauf der Halbwertsbreite bei den in Abb. 4.26 gezeigten Oszillationen verschieden ist von dem der in Abb. 4.28 dargestellten Oszillationen. Um diesen Unterschied zu erklären, muß man die unterschiedlichen p, T-Bedingungen betrachten, unter denen diese Oszillationen eingestellt wurden und die Konsequenzen, die sich hieraus ergeben.

Bei den in Abb. 4.26 gezeigten Oszillationen mit einem überwiegenden hex-Anteil war das Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} sehr groß gewählt worden; die Oszillationen der Austrittsarbeit laufen unter diesen Bedingungen in der Nähe des $\Delta\varphi$ -Niveaus der sauerstoffbedeckten Oberfläche ab, d.h. der Sauerstoffbedeckungsgrad ist relativ groß. Umgekehrt spielen sich die $\Delta\varphi$ -Oszillationen unter den Bedingungen der in Abb. 4.28 dargestellten Oszillationen in der Nähe des $\Delta\varphi$ -Niveaus der CO-bedeckten Oberfläche ab, d.h. der Sauerstoffbedeckungsgrad ist klein. Da die Ausbildung der c (2 x 2)-Inselstruktur dem Einfluß von koadsorbierten Sauerstoff zugeschrieben worden war, ergeben sich die Unterschiede im Verlauf der Halbwertsbreite bei beiden Experimenten aus dem unterschiedlichen Sauerstoffanteil an der Oberflächenbedeckung.
Aus den angeführten Überlegungen folgt ein Bild der Koadsorptionsstruktur von CO und Sauerstoff auf Pt (100), in dem beide Reaktionspartner in getrennten Inseln chemisorbiert vorliegen. Auf Grund der unterschiedlichen Adsorptionsenergie von Sauerstoff auf der hex- und auf der 1 x 1 - Phase (s. 2. Kapitel) wird man annehmen können, daß auch der Sauerstoff und die hex-Phase in getrennten Inseln vorliegen, da die geringere Adsorptionsenergie von Sauerstoff auf der hex-Phase zu einer effektiven attraktiven Wechselwirkung zwischen den auf der hex-Phase chemisorbierten O-Atomen führt, die dann zu Inseln mit einer 1 x 1 - Struktur zusammenlaufen.

In der Diskussion der experimentellen Ergebnisse wurden Mechanismen einer gegenseitigen Beeinflussung der CO- und Sauerstoffinseln erörtert, die die Stabilisierung der c (2 x 2)-Struktur von CO durch koadsorbierten Sauerstoff erklären sollten. Zur Erklärung wurde die repulsive Wechselwirkung zwischen CO_{ad} und O_{ad} herangezogen. Damit konnte die Abhängigkeit der Halbwertsbreite der c(2 x 2)-Struktur von der Sauerstoffbedeckung in den Hysteresemessungen und die Veränderungen der Inselverteilung von CO in unter bestimmten Bedingungen erzeugten Oszillationen erklärt werden. Bildlich gesprochen drängt koadsorbierter Sauerstoff chemisorbiertes CO in Inseln von einer dichteren Struktur zusammen und erhöht damit die Stabilität der CO-Inseln. Somit liegt auch eine Erklä-

rung vor, warum bei den in Abb. 4.7 gezeigten Oszillationen die c (2 x 2)-Struktur sich auflöst, sobald die Austrittsarbeit ein Minimum der Sauerstoffbedeckung anzeigt.

4.6 Abhängigkeit der Oszillationen von den Druck- und Temperaturbedingungen

4.6.1 Einleitung

Das Auftreten isothermer kinetischer Oszillationen bei der CO-Oxydation auf Platin-Oberflächen ist an das Vorhandensein bestimmter Bedingungen der Oberflächentemperatur und der Partialdrücke der beteiligten Gase geknüpft. Eigenschaften der Oszillationen wie Frequenz, Amplitude, Kurvenform und Stabilität hängen von diesen Faktoren ab.

Frequenzverhalten und Amplitude der Oszillationen auf Pt(100) in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen wurden bereits von J. Rüstig /2/ untersücht, auf dessen Ergebnisse in der Diskussion eingegangen wird. In den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen lag das Schwergewicht auf der Untersuchung des Phasenüberganges hex $\longleftrightarrow$ 1 x 1; der Einfluß der p, T-Bedingungen, der hierbei gemessen wurde, ist in diesem Kapitel zusammengefaßt.

Der Druckbereich, in dem Oszillationen erzeugt wurden, war begrenzt auf Drücke im 10^{-4}- und 10^{-5}-Torr-Bereich. Die Druckobergrenze für Oszillationsmessungen war aus experimentellen Gründen auf ca. 10^{-3} Torr beschränkt. Bei Gesamtdrücken unterhalb 1×10^{-5} Torr machten sich große Schwierigkeiten beim Einstellen stabiler Oszillationen bemerkbar, die in diesem Bereich sehr langperiodig mit Periodenlängen von mehr als 10 min sind. Ein großes experimentelles Problem stellte die Drift der anfangs eingestellten Partialdrücke dar, die bei längeren Meßzeiten die Einstellung stabiler Oszillationen erschwerte.

4.6.2 Instabile Oszillationen

Bei der Erzeugung von Oszillationen wurde normalerweise versucht durch Variation der äußeren Bedingungen von Druck und Temperatur ein stabiles Verhalten der Oszillationen herbeizuführen. In vielen Fällen war dies ein äußerst mühsamer Prozeß, in dem immer wieder ein unregelmäßiges $\Delta\varphi$ -Verhalten oder Erlöschen der Oszillationen die Einstellung neuer T, p-Bedingungen erzwang.

Der $\Delta\varphi$ -Verlauf zeigte in diesen Fällen oft komplizierte, aperiodische Kurvenformen, deren komplexes Erscheinungsbild, das vermutlich aus der Überlagerung mehrerer gleichzeitig stattfindenden Oszillationsprozesse mit unterschiedlichen Phasen bzw. Frequenzen herrührt, eine Interpretation der Meßergebnisse unmöglich machte.

Es wurden auch regelmäßig verlaufende Induktions- oder Löschprozesse beobachtet, bei denen ohne Veränderung der äußeren Versuchsparameter, die $\Delta\varphi$-Amplitude der Oszillationen kontinuierlich anwuchs oder abnahm. Bei diesen Vorgängen, die auch von J. Rüstig gefunden wurden /2/, entwickeln sich in einer Induktionsperiode aus anfänglich kleinen Schwingungen stabile Oszillationen mit großer Amplitude bzw. es tritt der umgekehrte Fall auf, daß nach einer Änderung der Versuchsparameter die $\Delta\varphi$ -Amplitude allmählich abnimmt bis zu einem völligen Verlöschen der Schwingungen.

In Abb. 4.29 sind Oszillationen der LEED-Reflexintensitäten dargestellt, die den Verlauf einer gedämpften Schwingung nehmen, nachdem etwa zwei Minuten vor Beginn der Messung durch eine Erhöhung des O_2-Partialdruckes die Bedingungen für stabile Oszillationen gestört wurden. Während der Messung wurden die Versuchsbedingungen konstant gehalten. Hier nimmt in einem selbständig ablaufenden Prozess die Amplitude der Intensitätsoszillationen kontinuierlich ab bis ein dynamisches Gleichgewicht erreicht ist, in dem beide Oberflächenstrukturen, die hex-Phase und die c(2 x 2)-Struktur, gleichzeitig nebeneinander auf der Oberfläche vorliegen und nur noch in geringem Maße ihre Intensität ändern.

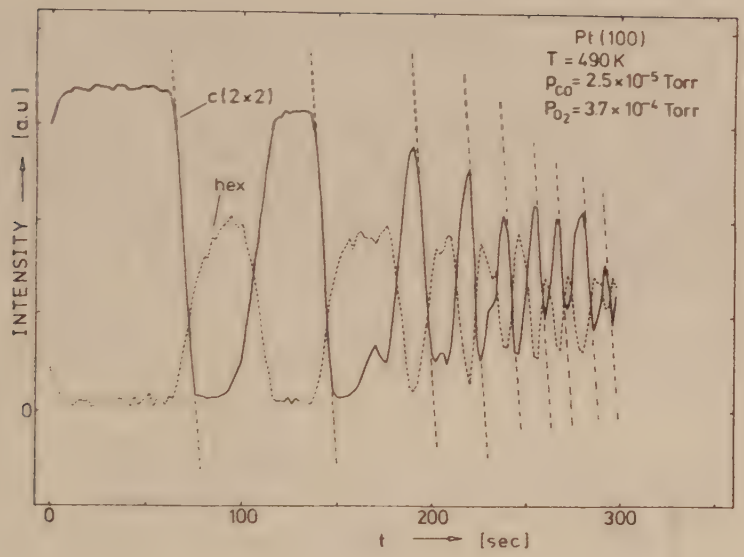


Abb. 4.29 Abklingen der Oszillationen nach einer Störung der Oszillationsbedingungen.

Der Gesamtvorgang des Verlöschens der Oszillationen, der etwa 5 min. in Anspruch nimmt, weist bestimmte Gesetzmäßigkeiten auf. Zu Beginn der Messung zeigt der Intensitätsverlauf die vollständige Umwandlung der c(2 x 2)- bzw. hex-Phase, während im weiteren Meßverlauf der Anteil der Oberflächenstruktur, der einer Umwandlung unterliegt, immer kleiner wird. Die Geschwindigkeit jedoch mit der Bildung und Zerfall der c(2 x 2)-Struktur stattfinden, bleibt konstant, wie es in Abb. 4.29 durch die gestrichelt eingezeichneten Tangenten an den Kurvenverlauf der c(2 x 2)-Struktur angedeutet ist. Bemerkenswert ist, daß der Intensitätsverlauf der hex-Phase so eng mit dem der c(2 x 2)-Struktur korreliert ist, daß die beiden Intensitätskurven ein nahezu spiegelsymmetrisches Aussehen bezüglich einer zur Zeitachse parallel laufenden Spiegelachse besitzen.

Die gleichbleibende Steilheit des Intensitätsanstieges und Abfalles der c(2 x 2)-Struktur hat zur Folge, daß mit abnehmender Amplitude der Oszillationen die Frequenz zunimmt. Die Periodendauer, die zu Beginn der Messung etwa 2 min. beträgt, nimmt dadurch ab bis zu wenigen Sekunden am Ende der Messung. Hieraus ist zu ersehen, daß die Frequenzen von zwei bei unterschiedlichen Bedingungen gemessenen Oszillationen nur bei ähnlicher Amplitudenhöhe miteinander verglichen werden können, ansonsten sind am Zustandekommen dieser Größe zwei Parameter gleichzeitig beteiligt.

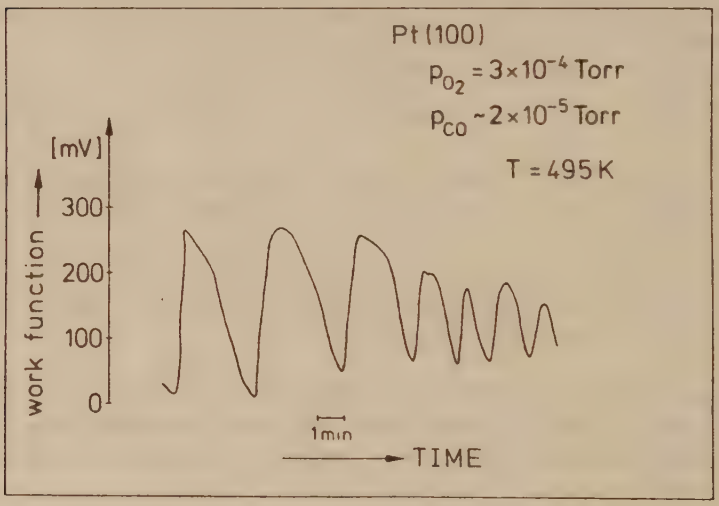


Abb. 4.30 Abklingen der $\Delta\varphi$-Oszillationen nach einer Störung der Oszillationsbedingungen.

In getrennten Experimenten, deren Bedingungen nicht mit denen des vorigen Experimentes übereinstimmen, wurden gedämpfte Schwingungen auch bei Oszillationen der Austrittsarbeit gefunden. In Abb. 4.30 sind $\Delta\varphi$-Oszillationen dargestellt, deren Amplitude in derselben Weise abnimmt, wie es bei den in Abb. 4.29 gezeigten Intensitätsoszillationen der Fall war. Auch hier bleibt die Steil-

heit des $\Delta\varphi$ -Anstieges bzw. Anfalles gleich, während die Amplitude kontinuierlich absinkt.

Die Gründe für das Instabilwerden der Oszillationen sind den Messungen nicht unmittelbar zu entnehmen, aber es scheint bemerkenswert, daß dieser Vorgang einen regelmäßigen Verlauf aufweist, der nicht mit einem außer-Phase-geraten der Oszillationen an verschiedenen Punkten der Oberfläche zu erklären ist. Ohne auf ein mikroskopisches Bild der Vorgänge einzugehen, scheint hier eher eine Änderung der Organisationsstruktur der Oberfläche stattzufinden, als eine Desorganisation der Oszillationen.

4.6.3 Abhängigkeit von den Druck- und Temperaturbedingungen

4.6.3.1 Abhängigkeit vom Gesamtdruck

Durch die Bedingung des adsorbat-induzierten Phasenüberganges ist bei gegebenem CO-Druck die Probentemperatur entsprechend der in Abb. 4.3 dargestellten Isosterenauftragung festgelegt, sofern man Oszillationen bei Bedingungen einer maximalen $\Delta\varphi$ -Amplitude erzeugen möchte.

In Abb. 4.31 sind $\Delta\varphi$ -Oszillationen wiedergegeben, die bei unterschiedlichen Gesamtdrücken von 2.5×10^{-4} Torr und $4.4. \times 10^{-5}$ Torr erzeugt wurden. Die Meßtemperaturen von 495 K und 465 K entsprechen den oben erwähnten Bedingungen. Die beiden Meßkurven zeigen Oszillationen mit einer unterschiedlichen Peridodenlänge, die ca. 4 min. im 10^{-4} Torr-Bereich und 8 - 10 min. im 10^{-5} Torr-Bereich beträgt. Die $\Delta\varphi$ -Amplitudenhöhe liegt bei beiden Bedingungen bei ca. 300 mV, aber die Oszillationen im 10^{-5} Torr-Bereich sind sehr viel häufiger Störungen unterworfen, die den regelmäßigen Ablauf der Oszillationen unterbrechen, als bei den Messungen im höheren Druckbereich. Der Kurvenverlauf weist bei beiden Druckbereichen

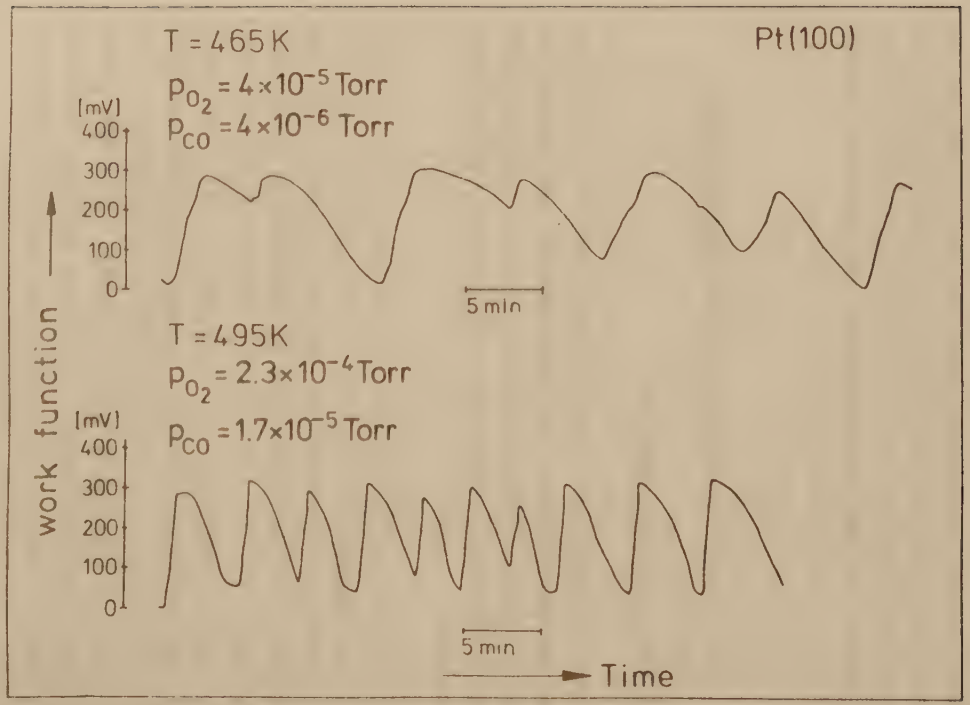


Abb. 4.31 Vergleich von $\Delta\varphi$-Oszillationen in unterschiedlichen Druckbereichen.

dieselben Charakteristika eines unsymmetrischen Verlaufes auf, mit einem kürzeren Zeitabschnitt, in dem die Austrittsarbeit ansteigt und einem längeren Abschnitt, in dem die Austrittsarbeit über einen anfänglich flachen Abfall wieder auf das $\Delta\varphi$-Minimum zurückgeht.

Diese Erscheinungsform der Oszillationen wurde unabhängig vom Druckbereich bei allen Oszillationsexperimenten beobachtet, in denen Oszillationen mit einer großen Amplitude um ca. 300 mV eingestellt wurden. Bei kleinerer Amplitudenhöhe wurde eine große Vielfalt der $\Delta\varphi$-Kurvenformen gefunden, aber auch hier ergeben sich von Zufallsbedingungen unabhängige Eigenschaften, wenn man nicht die Kurvenform als Ganzes betrachtet, wondern sein Augenmerk auf Eigenschaften wie die Steilheit der $\Delta\varphi$-Anstiege und $\Delta\varphi$-Abfälle richtet.

An Hand des Erscheinungsbildes der in Abb. 4.31 gezeigten Oszillationen im 10^{-5} Torr-Bereich läßt sich gut das Zustandekommen irregulärer Kurvenverläufe verfolgen. Man erkennt, daß sehr häufig der vollständige Ablauf einer Schwingung dadurch unterbrochen wird, daß vor dem Erreichen des $\Delta\varphi$-Maximums oder Minimums ein in der Gegenrichtung verlaufender Prozeß die Oberhand gewinnt und eine Umkehr der Richtung der $\Delta\varphi$-Änderung einleitet. Die dadurch herbeigeführten Unregelmäßigkeiten im $\Delta\varphi$-Verlauf lassen sich also auf eine nicht genügend wirksame Organisation der Oberflächenvorgänge zurückführen, in der Störungen den regelmäßigem Ablauf einer Oszillation unterbrechen können.

Vergleicht man die Ergebnisse von im 10^{-5} und 10^{-4} - Torr- Bereich durchgeführten $\Delta\varphi$-Messungen der Oszillationen, so sind außer einer mit abnehmenden Gesamtdruck zunehmenden Periodenlänge keine qualitativen Unterschiede in der Erscheinungsform der Oszillationen festzustellen. Da mit einer Änderung der Druckbedingungen auch die Probentemperatur entsprechend der in Abb. 4.3 dargestellten

Beziehung verändert werden muß, sind am Zustandekommen der Frequenzänderung mehrere Größen beteiligt, die eine Separation des Einflusses von Druck und Temperatur auf das Frequenzverhalten sehr erschweren.

4.6.3.2 Abhängigkeit vom Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} und der Temperatur

In den unter stationären Bedingungen durchgeführten Hysterese-Messungen eines CO/O_2-Gemisches, die in 4.4 diskutiert wurden, waren unter bestimmten Bedingungen Oszillationen zu beobachten, die bei konstant gehaltener Temperatur aufgezeichnet wurden.

In Abb. 4.32 sind in den $\Delta\varphi$-Verlauf der Hysterese die Oszillationsamplituden eingezeichnet, die beim Aufheizen eines Pt(100)-Kristalles in 2.6×10^{-4} Torr O_2 und 2.6×10^{-5} Torr CO gemessen wurden. Für die Messung der Oszillationen wurde der Aufheizvorgang in bestimmten Temperaturabständen unterbrochen und die auftretenden $\Delta\varphi$-Oszillationen über einen Zeitraum von ca. 10 min. mit dem x-t-Schreiber aufgezeichnet. Die in Abb. 4.32 eingezeichneten $\Delta\varphi$-Amplituden haben dabei Stichprobencharakter, da diese Oszillationen einen meist unregelmäßigen $\Delta\varphi$-Verlauf zeigten und die Meßzeit für die Aufzeichnung dieser Oszillationen aus experimentellen Gründen relativ kurz bemessen war.

Beim Aufheizvorgang findet man Oszillationen oberhalb der Temperatur, bei der die inhibierende Wirkung der CO-Adschicht auf die Sauerstoffadsorption erlischt und der steile $\Delta\varphi$-Anstieg den Aufbau einer Sauerstoffbedeckung anzeigt. Dieser Punkt liegt bei einem p_{O_2}/p_{CO}-Verhältnis von 10 : 1 bei 495 K, der Temperatur, bei der die Gleichgewichtsbedeckung von reinem CO gleich 0,5 ist. Die Amplitude der Oszillationen ist mit 300 mV bei dieser Temperatur maximal und nimmt mit steigender Temperatur innerhalb eines kurzen Temperaturintervalles von 15 K bis 20 K dann sehr schnell ab.

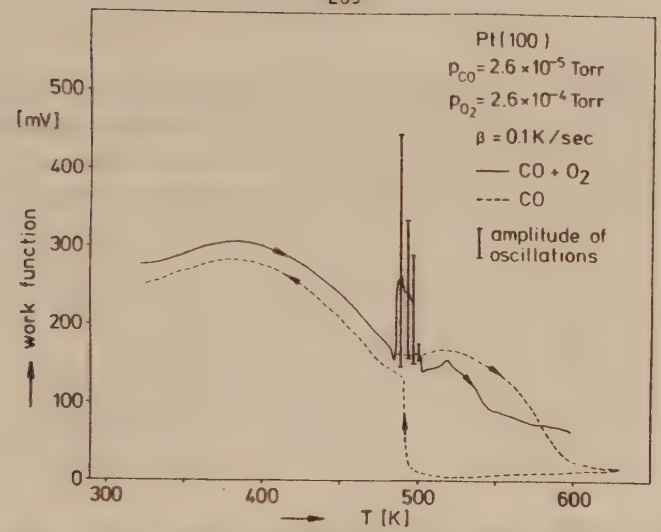


Abb.4.32 Amplitudenhöhe der während des Aufheizvorgang eines Pt(100)-Kristalles in CO + O_2 gemessenen Oszillationen.

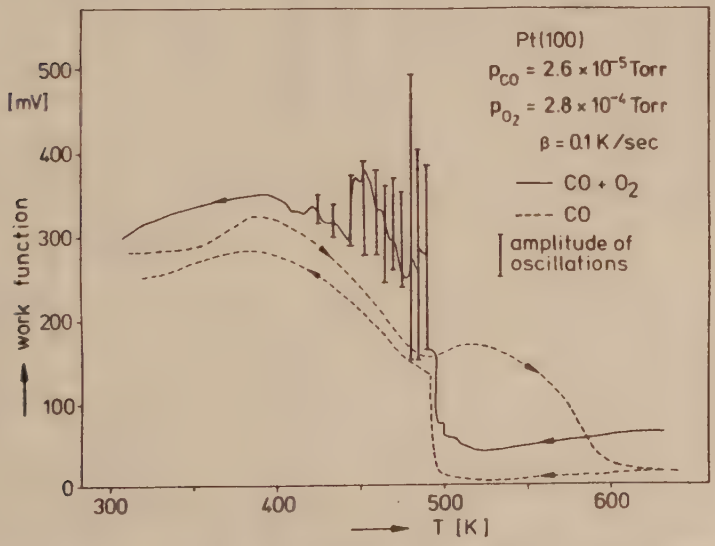


Abb.4.33 Amplitudenhöhe der während des Abkühlvorganges eines Pt(100)-Kristalles in CO + O_2 gemessenen Oszillationen.

Die Temperatur, oberhalb der keine Oszillationen mehr auftreten, liegt, wie an dem in Abb. 4.32 gestrichelt eingezeichneten Verlauf der Hysterese-Schleife mit reinem CO zu erkennen ist, beim Einsatzpunkt des durch CO-Adsorption induzierten Phasenüberganges hex → 1 x 1.

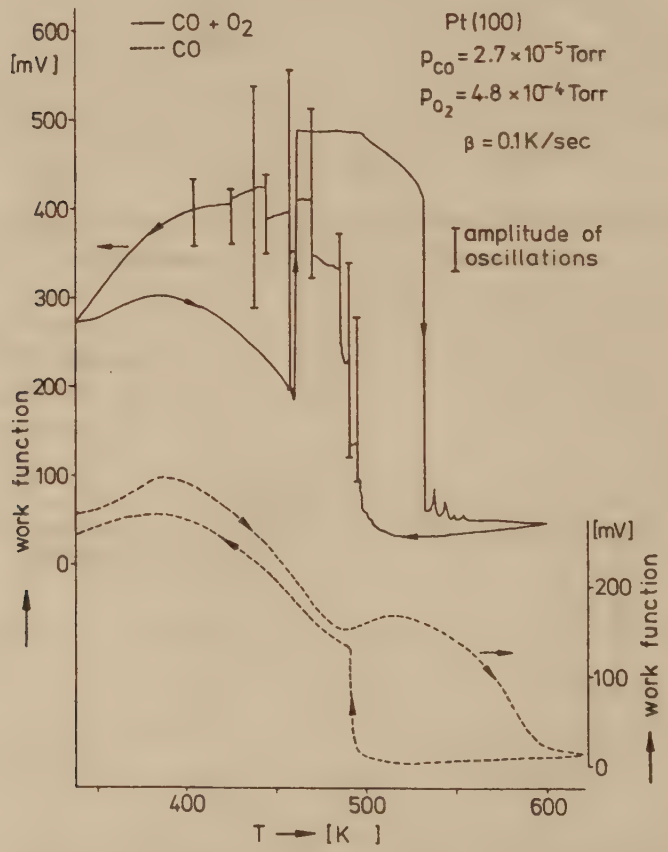


Abb. 4.34 Amplitudenhöhe der $\Delta\varphi$-Oszillationen, die bei Hysterese-Messungen mit p_{O_2}/p_{CO} = 18 : 1 gemessen wurden.

Führt man die entsprechenden Messungen während des Abkühlvorganges des Pt(100)-Kristalles aus, so erzeugt man ebenfalls Oszillationen, sobald die Temperatur weit genug gesunken ist, daß durch CO-Adsorption die hex-Phase in eine 1 x 1-Struktur umgewandelt wurde. Die Amplituden der Oszillationen, die in diesem Experiment gemessen wurden, sind in Abb. 4.33 eingezeichnet.
Oszillationen mit einer maximalen $\Delta\varphi$ -Amplide von 300 mV treten wie beim Aufheizvorgang bei einer Temperatur von 495 K auf. Im Unterschied zu der entsprechenden Messung des Aufheizvorganges findet man hier aber auch in einem ca. 80 K breiten Temperaturintervall unterhalb 495 K Oszillationen, deren Amplitude mit sinkender Temperatur abnimmt und bei 425 K nur noch 35 mV beträgt.

Vergrößert man bei gleichbleibendem CO-Druck den Sauerstoffanteil, so ergeben sich auch in einem breiten Temperaturintervall Oszillationen. In Abb. 4.34 sind die $\Delta\varphi$ -Amplituden eingezeichnet, die während einer Hysterese-Messung mit p_{O_2}/p_{CO} = 18 : 1 gefunden wurden. In diesem Experiment wurden während des Aufheiz-Vorganges, in dem über einen breiten Temperaturbereich eine starke Sauerstoffbedeckung vorlag, keine Oszillationen beobachtet. Während des Abkühlvorganges beobachtet man unterhalb des Phasenüberganges hex $\longrightarrow$ 1 x 1 in einem von 490 K bis 400 K reichenden Temperaturintervall Oszillationen.

Die Oszillationen mit den größten $\Delta\varphi$ -Amplituden erscheinen wie in den entsprechenden Experimenten mit p_{O_2}/p_{CO} = 10 : 1 bei der Temperatur, bei der im Aufheizvorgang die inhibierende Wirkung der CO-Adschicht erlischt und eine Sauerstoffbedeckung aufgebaut wird. Diese kritische Temperatur hängt ab vom Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} und liegt bei p_{O_2}/p_{CO} = 18 : 1 bei 460 K. Nach den hier gefundenen Resultaten scheint das Auftreten von Oszillationen mit maximaler $\Delta\varphi$-Amplitude mit der Bedingung verknüpft zu sein, daß der CO-Bedeckungsgrad in einem kritischen Bereich liegt, in dem die Inhibierung der Sauerstoffadsorption durch CO_{ad} gerade noch wirksam ist.

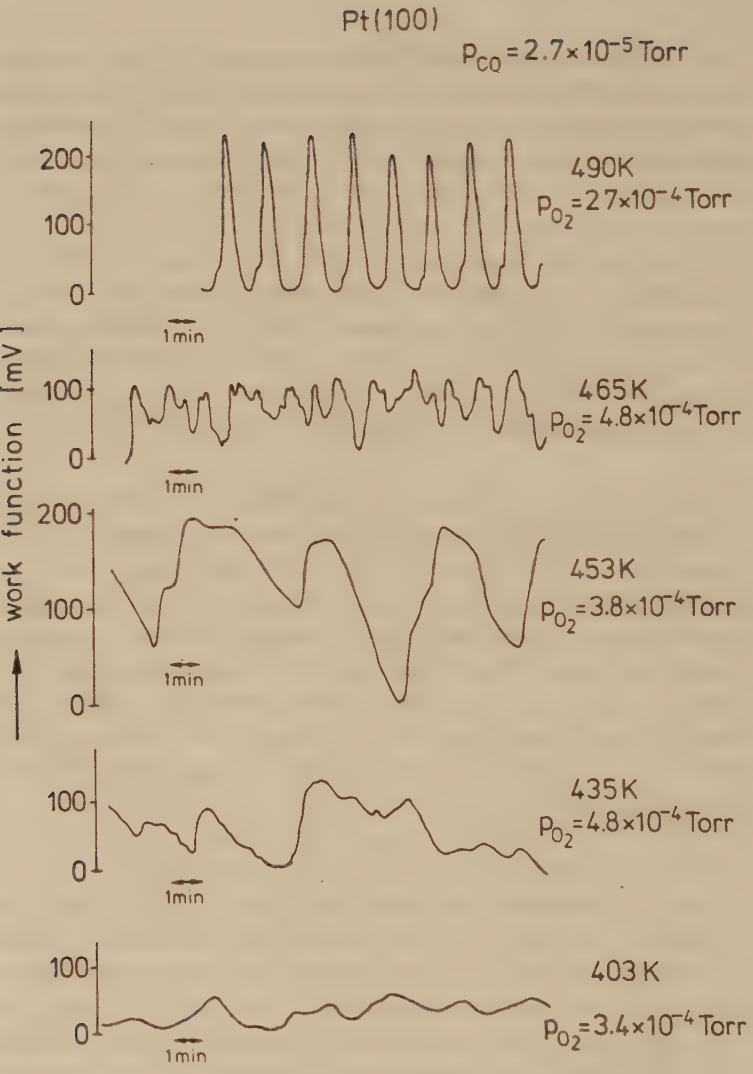


Abb. 4.35 Beispiele von $\Delta\varphi$ -Oszillationen, die bei unterschiedlichen p_{O_2}, T-Bedingungen bei Konstantem p_{CO} gemessen wurden.

Mit zunehmendem p_{O_2}/p_{CO}-Verhältnis nehmen die Amplituden der Oszillationen wieder ab, wenn die Sauerstoffadsorption zu stark wird. Bei einem p_{O_2}/p_{CO}-Verhältnis von 30 : 1 wurden nur noch Oszillationen mit 50 mV Amplitude gefunden.

In Abb. 4.35 sind Beispiele von $\Delta\varphi$-Oszillationskurven dargestellt, die bei unterschiedlichen p_{O_2}/p_{CO}-Verhältnissen im Temperaturbereich von 400 K bis 490 K in den Hysterese-Messungen aufgezeichnet wurden. Der CO-Partialdruck blieb in den Messungen unverändert bei 2.7×10^{-5} Torr, die Gleichgewichtstemperatur für $\theta_{CO} = 0.50$ lag damit bei 490 K.
Die gezeigten Beispiele zeigen zum größten Teil sehr unregelmäßig verlaufende Oszillationen mit Amplituden bis 200 mV. Regelmäßige stabile Oszillationen wurden bei 490 K in der Nähe der Phasenübergangstemperatur hex $\rightleftharpoons$ 1 x 1 gefunden, die bei 495 K liegt. Oszillationen bei tieferen Temperaturen zeigen teilweise eine gleich große Amplitudenhöhe; der $\Delta\varphi$ -Verlauf ist aber unregelmäßiger. Oszillationen die fast 100 K unterhalb der Phasenübergangstemperatur bei 403 K beobachtet wurden besitzen nur noch eine $\Delta\varphi$-Amplitude von ca. 30 mV und weisen wesentlich größere Periodendauern auf als Oszillationen mit vergleichbarer Amplitudenhöhe bei höheren Temperaturen.

4.6.4 LEED-Messungen

Für den Großteil der Messungen in dieser Arbeit wurden Gesamtdrücke im 10^{-4} Torr-Bereich verwandt, aus dem einfachen Grund, weil sich bei diesen Druckbedingungen sehr leicht stabile Oszillationen einstellen ließen und die hex-Phase im LEED-Bild als voll ausgeprägtes Beugungsmuster mit scharfen Reflexen in Erscheinung trat. Messungen in diesem Bereich bei Temperaturen oberhalb 470 K zeigten durchwegs die Verknüpfung der $\Delta\varphi$-Oszillationen mit dem Phasenübergang hex ⟷ 1 x 1 der Pt(100)-Oberfläche mit dem deutlich ausgeprägten Beugungsbild der hex-Phase.

In einigen Experimenten wurden bei Gesamtdrücken im 10^{-5} Torr-Bereich Oszillationen eingestellt und bei der durch den CO-Druck festgelegten Phasenübergangstemperatur die Strukturänderungen der Oberfläche mit LEED verfolgt. Die Reflexe der c(2 x 2)-Struktur änderten periodisch ihre Intensität, aber an Stelle des Beugungsbildes der hex-Phase wurden diffuse Intensitätsstreifen zwischen den Grundgitterreflexen beobachtet. Bei diesen um eine Zehnerpotenz niedrigeren Druckbedingungen trat an die Stelle der hex-Phase eine eindimensional ungeordnete Struktur, für die eine schlecht geordnete Rekonstruktionsphase der reinen Oberfläche mit einer möglichen Beteiligung von chemisorbiertem Sauerstoff verantwortlich sein mag. Die Beobachtungen von Streifenbildungen wurden beispielsweise bei den in Abb. 4.31 dargestellten Oszillationen im 10^{-5}Torr-Bereich gemacht. Bei einer Temperatur von 465 K ist die Kinetik der Phasenumwandlung 1 x 1 ⟶ hex gegenüber T = 500 K um etwa den Faktor 6 langsamer, was ein Grund für den schlechten Ordnungsgrad der hex-Phase sein kann, obwohl die p_{CO}, T-Bedingungen denen des Phasenüberganges hex ⟷ 1 x 1 entsprechen.

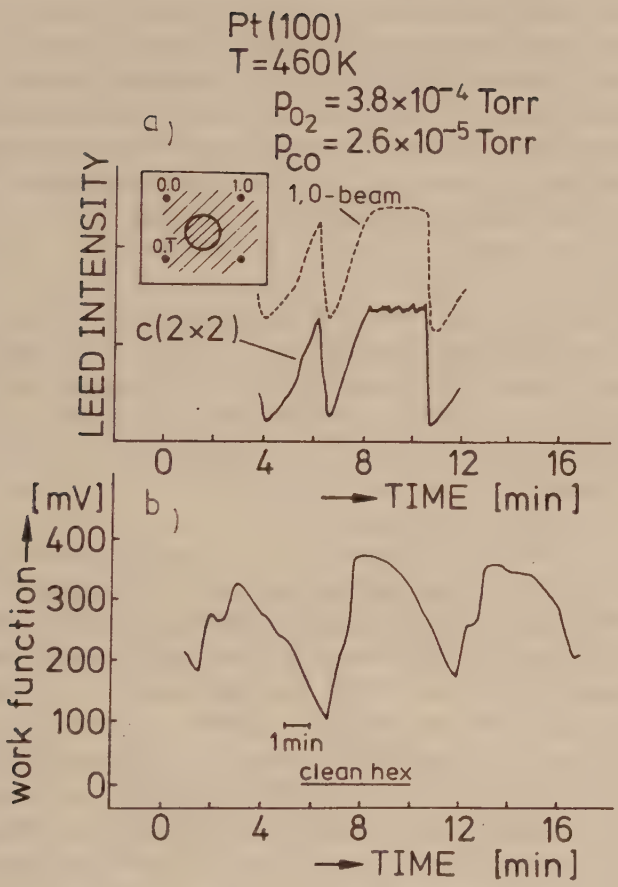


Abb. 4.36 Oszillationen mit schwach ausgeprägter Fernordnung der Oberflächenphasen.

a) Verlauf der LEED-Reflexintensitäten

b) Verlauf der Austrittsarbeit

In den vorigen Abschnitten wurde gezeigt, daß die Existenz von Oszillationen nicht scharf von den Bedingungen des Phasenüberganges abhängt, sondern es wurden in Abhängigkeit vom Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} auch in einem mehr oder weniger großen Temperaturbereich unterhalb der Phasenübergangstemperatur Oszillationen gefunden. Mit zunehmender Entfernung von der Temperatur des Phasenüberganges zeigten LEED-Beobachtungen der Oszillationen den Phasenübergang 1 x 1 ⟷ hex mit abnehmender Intensität und Ordnungsgrad der hex-Phase bis der Phasenübergang schließlich gar nicht mehr wahrnehmbar war.

In Abb. 4.36b ist der $\Delta\varphi$-Verlauf von Oszillationen dargestellt, die mit $p_{O_2} = 3.8 \times 10^{-4}$ Torr und $p_{CO} = 2.6 \times 10^{-5}$ Torr bei einer Temperatur von 460 K eingestellt wurden, die etwa 30 K unterhalb der des Phasenüberganges liegt. Der Oszillationsverlauf ist bei diesen Bedingungen unregelmäßig, weist aber große $\Delta\varphi$-Amplituden um ca. 300mV auf.

Das LEED-Bild bei diesen Oszillationen wies eine sehr hohe Untergrundhelligkeit mit großflächigen diffusen c(2 x 2)-Reflexen auf, wie es in Abb. 4.36a skizziert ist. Im Verlaufe einer längeren Beobachtungsdauer wurden keinerlei Anzeichen einer hex-Phase, auch nicht in Form von diffusen Intensitätsstreifen, im LEED-Bild festgestellt. Die Intensitäten des 1,0-Reflexes und des 1/2, 1/2-Reflexes der c(2 x 2)-Struktur wurden mit dem Video-LEED-System gemessen und sind in Abb. 4.36a dargestellt. Eine Korrelation des zeitlichen Verlaufes der LEED-Intensitäten mit der Austrittsarbeit ist auf Grund der unregelmäßigen Oszillationsperioden nicht möglich und ist daher zwischen den in Abb. 4.36a und Abb. 4.36b dargestellten Kurven nicht gegeben.

Das zeitliche Verhalten des 1/2, 1/2-Reflexes ist ähnlich wie in den Oszillationen bei Phasenübergangsbedingungen und weist auf starke Änderungen im CO-Bedeckungsgrad der Oberfläche hin.

Der Intensitätsverlauf des 1,0-Reflexes folgt dem des 1/2, 1/2-Reflexes mit Intensitätsänderungen bis zu 50 % der Maximalwerte. Die Intensität eines Grundgitterreflexes hängt vom Ordnungsgrad der Metalloberfläche und der Menge der darauf befindlichen Adsorbatbedeckung ab, ebenso vom Ordnungsgrad der Adsorbatbedeckung. Änderungen dieser Faktoren innerhalb einer Oszillationsperiode können zu dem in Abb. 4.36a wiedergegebenem Intensitätsverhalten des 1,0-Reflexes führen.

Aus den in 4.3 getroffenen Zuordnungen zwischen dem Verlauf der Austrittsarbeit und der Struktur der Oberfläche bei den Oszillationen, kann man schließen, daß die Periode konstanter c(2 x 2)-Intensität dem Abschnitt mit fallender Austrittsarbeit in Abb. 4.36b zuzuordnen ist, und der Anstieg der Austrittsarbeit der Zeitphase zuzurechnen ist, in der die c(2 x 2)-Intensität absinkt.

Der Verlauf der LEED-Intensitäten und der Austrittsarbeit unter den obigen Bedingungen scheint nicht prinzipiell anderen Gesetzmäßigkeiten zu gehorchen als bei Messungen bei der Temperatur des Phasenüberganges mit Ausnahme des Phasenüberganges, der bei diesen Bedingungen mit LEED nicht nachweisbar ist. Große Unterschiede erscheinen in der Fernordnung der Oberflächenstrukturen, die aus der Halbwertsbreite der Reflexe und der Untergrundhelligkeit im LEED-Bild erkennbar ist. Bei den Messungen bei 460 K scheint ein Großteil der Oberfläche ungeordnet vorzuliegen und die Inselgröße der c(2 x 2)-Struktur liegt im Bereich einer Nahordnung von nur wenigen Gitterkonstanten.

4.6.5 Diskussion

In den in den vorigen Abschnitten dargestellten Messungen wurden Oszillationen der Austrittsarbeit in einem Temperaturintervall erhalten, das von 400 K bis 510 K reicht. Der untersuchte Druckbereich lag bei Gesamtdrucken im 10^{-5} und 10^{-4} Torr-Bereich. Das Verhältnis p_{O_2}/p_{CO} bei dem Oszillationen eingestellt werden konnten

reichte von ca. 10 : 1 bis 30 : 1, wobei die obere Grenze nur den untersuchten Bereich kennzeichnet und keinen echten Grenzwert darstellt. Die Periodendauer, die beobachtet wurde, erstreckten sich von wenigen Sekunden bis zu ca. 10 min; in einigen Fällen wurden sogar extrem langperiodige Oszillationen mit Periodendauern bis zu einer 1/2 Stunde beobachtet.

Das Stabilitätsverhalten der Oszillationen wurde stark von experimentellen Faktoren wie Gasreinheit und Oberflächenqualität beeinflußt, daneben wurden auch regelmäßig verlaufende Induktions- und Löschprozesse von Oszillationen beobachtet, die durch Änderung der Versuchsparameter in Gang gesetzt werden konnten.
Stabile Oszillationen mit großer Amplitude, die bei verschiedenen Gesamtdrücken eingestellt wurden, zeigten gleichbleibende Kurvenformen, die unabhängig vom Druckbereich waren. Bei gleichen Druck- und Temperaturparametern konnten die Periodendauer und die Amplitudenhöhe reproduzierbar eingestellt werden.

Diese Beobachtungen deuten daraufhin, daß bei den kinetischen Oszillationen regelmäßig ablaufende Prozesse dominieren, die unabhängig sind von zufälligen Gegebenheiten einer Defektstruktur der Oberfläche oder speziellen Eigenschaften einer Pt(100)-Einkristallpräparation.
Messungen der Oszillationseigenschaften von J. Rüstig an verschiedenen Platinoberflächen, die alle in etwa dasselbe Frequenz- und Stabilitätsverhalten zeigten - mit unterschiedlichen Amplituden allerdings - führten zu der Schlußfolgerung, daß die bei den Oszillationen ablaufenden Oberflächenprozesse weitgehend unabhängig von den speziellen Eigenschaften einer Oberflächenorientierung sein müssen /2/. Auch die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Messungen von J. Rüstig, der das Oszillationsverhalten von Pt(100)-Einkristallen über die Messung der Austrittsarbeit und der CO -Produktionsrate untersuchte.

Bei der Untersuchung der Temperaturgrenzen, innerhalb derer Oszillationen möglich sind wurde ein untere Grenze bei ca. 400 K gefunden und eine obere Grenzen bei etwa 500 K, wobei diese Grenzen natürlich von den gegebenen p, T-Bedingungen abhängen. Nach unten ist die Oszillationstemperatur begrenzt durch die Gleichgewichtsbedeckung von CO, die unterhalb 400 K so groß wird, daß die O_2-Adsorption fast vollständig inhibiert wird. Dieser hemmende Einfluß einer CO-Adschicht auf das katalytische Reaktionsverhalten einer Platinoberfläche wurde in allen einschlägigen Untersuchungen der katalytischen CO-Oxidation auf Platin gemessen und über die inhibierende Wirkung der CO-Adschicht auf die Sauerstoffadsorption erklärt /30, 49/. Es gibt einen zweiten Vorgang, der durch ein Absenken der Oberflächentemperatur unterhalb 400 K nicht mehr stattfinden kann und das ist der Phasenübergang der reinen Pt(100)-Oberfläche 1 x 1⇔hex, der mit 25 Kcal/mol /35, 37/ aktiviert ist. Beide Einflüsse setzen untere Temperaturgrenzen, die im Experiment nicht als scharfe Grenze, aber als allmähliches Verlöschen der $\Delta\varphi$-Amplitude der Oszillationen in Erscheinung tritt.

Eine obere Temperaturgrenze ist bei den Oszillationen durch die Temperatur des durch CO-Adsorption induzierten Phasenüberganges hex ⟶ 1 x 1 gegeben, die vom CO-Partialdruck abhängt. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt, wie in 4.4.2 gezeigt wurde, die Bildung der hex-Phase irreversibel.

Von J. Rüstig wurde mit steigender Probentemperatur ein Ansteigen der Oszillationsfrequenz bis zum Erlöschen der Oszillationen beim Erreichen einer Grenztemperatur gemessen /2/. Eine Auswertung der Tempereaturabhängigkeit der Oszillationsfrequenz über eine Arrhenius-Auftragung ergab eine Aktivierungsenergie von 16 Kcal/mol. Mit der Kenntnis dieses Wertes allein ist keine Bestimmung des Reaktionsschrittes möglich, der die Periodenlänge bestimmt. Am Gesamtvorgang der Oszillationen sind Adsorptions-Desorptions-Prozesse, Diffusionsvorgänge, der Phasenübergang hex ⟷ 1 x 1 und

die Oberflächenreaktion zwischen CO_{ad} und O_{ad} beteiligt. All diese Vorgänge werden durch eine Änderung der Temperatur beeinflußt und können zu einer Veränderung der Periodendauer beitragen. Auch mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist es nicht möglich zu entscheiden, welche Schritte geschwindigkeitsbestimmend sind und welchem Schritt die Aktivierungsenergie von 15 Kcal/mol zuzuordnen ist.

Die Abhängigkeit der Oszillationsamplituden von der Temperatur bestätigte die in Abb. 4.3 getroffene Zuordnung der optimalen Oszillationsbedingungen zu der θ_{CO} = 0.5 entsprechenden Isosteren des CO-Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes. In einem fast 100 K breiten Temperaturintervall wurden auch unterhalb der Phasenübergangstemperaturen Oszillationen mit kleinerer Amplitude gefunden. Dieses breite Temperaturintervall ist mit der Vorstellung eines Phasenüberganges, der die Oszillationen bewirkt, schlecht verträglich und eigentlich nur mit einem Oszillationsmechanismus zu erklären, der auch ohne den Phasenübergang abläuft.

LEED-Messungen bei Oszillationen unterhalb der Phasenübergangstemperatur konnten auch keine hex-Phase bei diesen Bedingungen mehr nachweisen. Eine Veränderung der Oberflächenstruktur des Substrats ohne Ausbildung einer Fernordnung ist denkbar, die die Adsorptionseigenschaften der Oberfläche wie der Phasenübergang hex ⟷ 1 x 1 beeinflußt. Dies entzieht sich aber der experimentellen Nachweismöglichkeit mit LEED und müßte mit Methoden gezeigt werden, die auf Veränderungen im Nahordnungsbereich sensitiv sind wie z.B. RBS.

Vergleicht man die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Oszillationskurven in Abb. 4.35, so ist deutlich erkennbar, daß die Oszillationen bei der Temperatur des Phasenüberganges am regelmäßigsten verlaufen. Die LEED-Messungen bei dieser Temperatur zeigen scharfe Reflexe, die eine ausgeprägte Fernordnung erkennen

lassen. Es läßt sich eine Verbindung zwischen beiden Beobachtungen herstellen, wenn man bedenkt, daß sowohl die Ausbildung einer Fernordnung als auch die Existenz regelmäßiger Oszillationen Ausdruck von Ordnung auf der Oberfläche sind und langreichweitige Korrelation voraussetzen.

4.7 Räumliche Selbstorganisation bei den kinetischen Oszillationen

4.7.1 Einleitung

Führt man bei der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion keinen wirksamen Konzentrationsausgleich im Reaktionsgefäß durch ständiges Rühren herbei, so beobachtet man die Ausbildung von räumlichen Strukturen, die sich durch einen beigegebenen Farbindikator als farbige Bänder sichtbar machen lassen. Denselben Effekt kann man in Form von farbigen Spiralen als zweidimensionales Muster erhalten, wenn man das sogenannte Zhabotinski-Reagenz mit einem Indikator in einer Petrischale zusammenmischt /3, 4, 10/.
Die Entstehung räumlicher Strukturen in einem oszillatorischen Reagenz läßt sich modellmäßig veranschaulichen, wenn man das Reaktionsvolumen in kleine Volumenelemente unterteilt und die Ausbreitung einer autokalytischen Reaktion durch Diffusion untersucht. Die betrachteten Volumenelemente befinden sich kurz nach dem Zusammengeben der Lösungen in Phase. Eilt nun ein Volumenelement zufällig in der Phase voraus, so erhält man ein Konzentrationsgefälle zwischen diesem und seinem Nachbarelement. Ist in dem betrachteten Volumenelement die autokatalytische Reaktion schon angelaufen, so haben wir in ihm eine hohe Konzentration des Autokatalysators, während sie im Nachbarelement noch niedrig ist. Durch Diffusion wandert der Autokatalysator in das Nachbarelement und wird dort die autokatalytische Reaktion ebenfalls zum Anspringen bringen. Dieses Element wird wiederum sein benachbartes Element triggern, usw.. Das Volumenelement, das am weitesten in der Phase voraus ist, triggert seine Nachbarelemente und wirkt als Schrittmacher. Makroskopisch beobachtet man von einem Zentrum ausgehende, sich in die Umgebung ausbreitende konzentrische Ringe. Die Diffusion ist also an der Ausbildung dieser Strukturen wesentlich beteiligt. Paradoxerweise führt sie nicht zum Konzentrationsausgleich, sondern wegen der Autokatalyse zum Anstoßen einer Reaktionsfolge, die die heterogenen Strukturen erzeugt.
Es wurden auch sehr komplexe Figuren, schnecken- und torusartige

Gebilde sowie Sterne und regelmäßige Sechsecke im dreidimensionalem Raum erzeugt. All diesen Gebilden ist eines gemeinsam: Sie existieren nur solange das System noch hinreichend weit vom Gleichgewicht entfernt ist. Wegen des erforderlichen Energieflusses hat man sie auch als "dissipative Strukturen" bezeichnet, im Unterschied zu den konservativen Strukturen wie z.B. Kristallgittern, die auch ohne Energieumsatz stabil sind /4/. Modellmäßig beschreiben lassen sie sich über die Lösung von Reaktions-Diffusions-Gleichungen, die die Ortsabhängigkeit in den kinetischen Gleichungen berücksichtigen /4/. Besonderes Interesse fanden solche Strukturen im biologischen Bereich, wo sie als Modellsystem für die Ausbildung komplexer biologischer Vorgänge und Gebilde wie z.B. Zellen diskutiert wurden /4, 9/.

Es lag nahe zu vermuten, daß bei den kinetischen Oszillationen der CO-Oxidation auf Pt (100) ebenfalls die Ausbildung räumlicher Strukturen mitbeteiligt sein müßte. Die Vorgänge der Oberflächendiffusion der adsorbierten Teilchen und das Auftreten von Inseln in denen die Adsorbatteilchen auf Grund ihrer Wechselwirkung angeordnet sind, schien ein räumlich-strukturiertes Ablaufen der Oszillationen zu begünstigen. Allerdings war die Längenskala zunächst eine unbekannte Größe. Aus der Schärfe der LEED-Reflexe konnte auf die Mindestgröße der kohärent streuenden Inselbereiche bei den Oszillationen geschlossen werden, die bei ca. 100 Å lag. Selbst mit hochauflösenden Scanning-Auger-Geräten war dieser Größenbereich weit außerhalb des Auflösungsvermögens. Trotz der zunächst ungewiß erscheinenden Erfolgsaussichten wurde versucht durch eine geeignetes Elektronenrasterverfahren zumindest die prinzipielle Gangbarkeit einer solchen Methode nachzuweisen, indem eine auf die Oberflächenstruktur empfindliche Nachweissonde ausgewählt wurde, mit der die Oberfläche während der Oszillationen abgerastert werden sollte. Als geeignetes Hilfsmittel hierzu erschien der Elektronenstrahl der mit einer Rastereinrichtung über die Oberfläche geführt wird, während ein Energieanalysator die Intensität der Sekundärelektronen eines bestimmten Energiebereiches mißt. Üblicherweise werden dabei sehr häufig die Auger-Elektronen gemessen, aber auf Grund der sehr starken 'beam damaging'-Effekte schien die 'echte' Sekundärelektronenausbeute, die mit geringeren Strahlströmen auskommt, eine besser geeignete Sonde zu sein.

4.7.2 Lateral auflösende Messungen der Sekundärelektronenausbeute

4.7.2.1 Experimentelles

An die in 1.4 beschriebene UHV-Kammer wurde ein 6 Zoll-Cylindric Mirror Analyzer (CMA) der Fa. Varian (Typ 981-2607) mit integrierter Elektronenkanone angeflanscht. Über zwei elektrostatisch wirksame Ablenkplattenpaare konnte der Elektronenstrahl horizontal und vertikal abgelenkt werden. Die erreichbare laterale Auflösung war durch den Durchmesser des Elektronenstrahls limitiert und betrug bei 1800V Strahlspannung ca. 50 µm.

Die Erzeugung der Ablenkspannungen und die Verarbeitung des Meßsignals zu einem Rasterbild wurden von einer von H. Herz gebauten Scanning Control Unit gesteuert /95/.
Diese Kontrolleinheit erlaubte eine stufenlose Regelung der Vergrößerung und die Wahl mehrerer Betriebsarten der Rastereinrichtung, in denen die Oberfläche entweder zweidimensional oder entlang einer bestimmten Linie abgerastet wurde. Die Intensität des Signals konnte über Helligkeitsmodulation oder über eine Änderung der Vertikalablenkung auf dem Oszillographen dargestellt werden. In den hier durchgeführten Messungen wurden nur sogenannte 'Line-Scans' gefahren, deren Intensität über die Vertikalablenkung des Oszillographen wiedergegeben wurde.

Die Wahl der Vergrößerung war beschränkt nach unten durch die Apertur der Analysatoroptik, die den Bereich der Oberfläche bestimmt, innerhalb derer die Abbildungseigenschaften der Analysatoroptik noch nicht die Signalintensität ortsabhängig beeinflussen. Die maximale Größe der Oberfläche, die ohne Randeffekte abgerastert werden konnte, lag bei etwa 1 mm Durchmesser.

Als Signaldetektor diente in dem benutzten CMA ein Channeltron, das gegenüber den auch üblichen Multiplier-Detektoren den Vorteil einer geringeren Empfindlichkeit gegen hohe O_2-Partialdrücke hat.

Das gemessene Signal wurde über einen Lock-In-Verstärker weiterverarbeitet, der im f-Mode mit 17 KHz betrieben wurde. Die Modulationsspannung betrug 1 V (peak-to-peak). Als Strahlspannung wurden 1800V gewählt, der Strahlstrom konnte bei der hohen Ausbeute an Sekundärelektronen sehr klein eingestellt werden auf weniger als 0.1 µA.

Der kleine Strahlstrom hatte den Vorteil, daß sich damit 'beam damaging'-Effekte auf ein Mindestmaß reduzieren ließen. AES-Messungen des C_{270}-Signals auf der CO-bedeckten Oberfläche von Pt(100) hatten gezeigt, daß bei einer Strahlenergie von 1800eV und einem Strahlstrom von 4µA in wenigen Sekunden adsorbiertes CO zersetzt und Kohlenstoff auf der Oberfläche gebildet wurde. Dieser "beam damaging"-Effekt ist auch bei kleinen Strahlströmen noch wirksam, aber der gebildete Kohlenstoff wird durch die Reaktion mit chemisorbiertem Sauerstoff sehr rasch entfernt, so daß in CO + O_2-Gemischen der Einfluß des Elektronenstrahls nicht zur Bildung von merklichen Kohlenstoffkonzentrationen auf der Oberfläche führen sollte.

Bei Messungen der Sekundärelektronenausbeute im Bereich von nur wenigen eV hatte es sich als zweckmäßig erwiesen, den Kristall mit einer negativen Spannung von -10 V tiefzulegen, um Raumladungseffekte zu vermeiden. Diese Spannung ist in der Energieskala der abgebildeten Spektren nicht berücksichtigt und muß hinzugezählt werden.

4.7.2.2 Ergebnisse

In Abb. 4.37 sind die Sekundärelektronenspektren der CO-bedeckten (θ_{CO} = 0.50) und der sauerstoffgesättigten Pt(100)-Oberfläche wiedergegeben. Das Sekundärelektronenspektrum der reinen hex-Oberfläche, das ebenfalls gemessen wurde, unterscheidet sich nur ge-

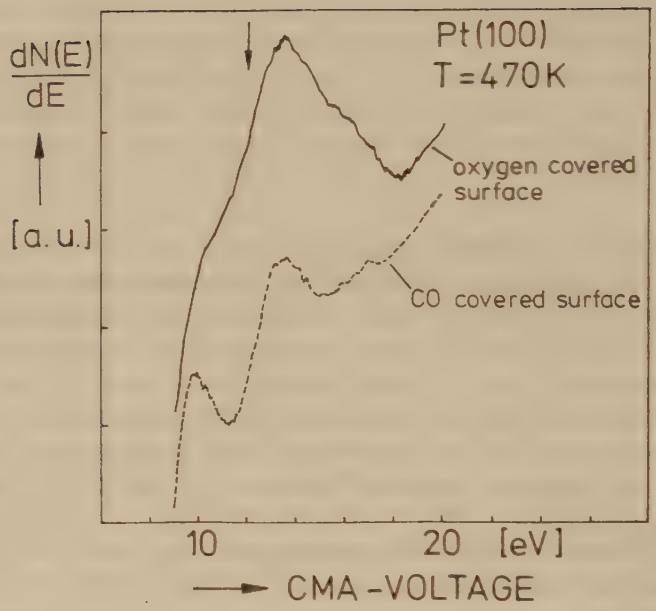


Abb. 4.37 Sekundärelektronenspektrum einer CO-bedeckten und einer sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche. Bei der mit einem Pfeil gekennzeichneten Energie wurden die Strukturänderungen der Oberfläche lateral bzw. zeitlich aufgelöst gemessen.

ringfügig von dem der sauerstoffbedeckten Oberfläche.

Auf die Peak-Struktur der Sekundärelektronenspektren, die verschiedene Elektronenverlustmechanismen und Beugungseffekte beinhalten, soll hier nicht weiter eingegangen werden, da die Messungen nur das Ziel hatten, einen Energiebereich zu finden, in dem die verschiedenen Oberflächenstrukturen einen möglichst großen Unterschied in ihrer Sekundärelektronenausbeute aufweisen. In diesem Energiebereich sollte ein Energiefenster gesetzt werden und die unterschiedlichen Oberflächenstrukturen auf Pt(100) durch Intensitätsunterschiede des Signals beim Abrastern der Oberfläche sichtbar gemacht werden.

Für die nachfolgenden Messungen wurde der mit einem Pfeil in der Abbildung gekennzeichnete Energiewert von 11eV für die Messung der Sekundärelektronenausbeute benutzt. Damit lassen sich die sauerstoffbedeckte und die CO-bedeckte Oberfläche unterscheiden, während zwischen der freien hex-Phase und der sauerstoffgesättigten Oberfläche keine Unterscheidung möglich ist.

Um festzustellen, ob die Verfolgung der Oszillationen über die Signalintensität der Sekundärelektronen möglich ist und um 'beam damaging'-Effekte ausschließen zu können, wurden über die Messung der Austrittsarbeit Oszillationen im 10^{-5} Torr-Bereich eingestellt. Die Oszillationen wurden über die Dauer von einigen Perioden mit den Austrittsarbeit gemessen. Dann wurde der Kristall vor den CMA gedreht und, ohne die Bedingungen zu ändern, die Sekundärelektronenausbeute bei 11eV als Funktion der Zeit gemessen. Die erhalten $\Delta\varphi$ -Oszillationen sind in Abb. 4.31 dargestellt, die mit den Sekundärelektronen gemessen Oszillationen sind in Abb. 4.38 gezeigt.

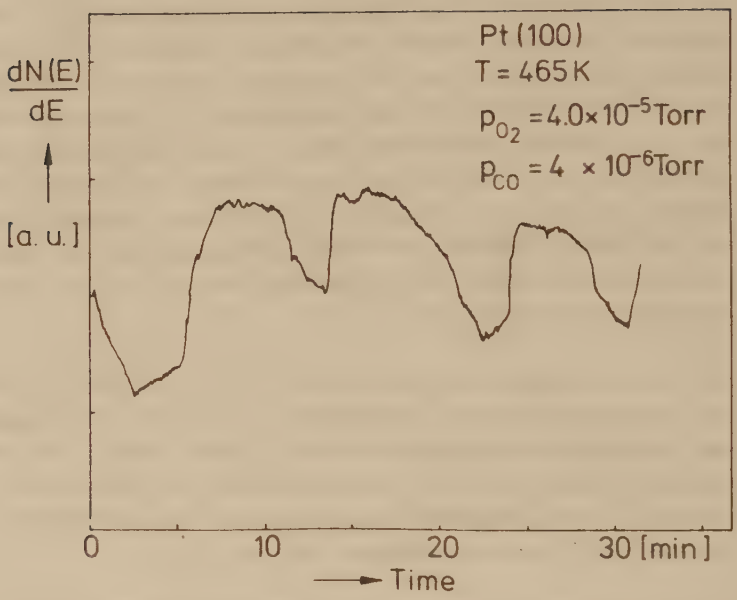


Abb. 4.38 Beispiele kinetischer Oszillationen, die über die Änderung der Sekundärelektronenausbeute gemessen wurden.

Die im 10^{-5}-Torr-Bereich eingestellten Oszillationen sind sehr vielen Störungen unterworfen und weisen kein so gleichmäßiges Oszillationsverhalten wie im 10^{-4}-Torr-Bereich auf, doch der Vergleich beider Abbildungen zeigt in der Periodendauer und im Kurvenverlauf keine feststellbaren Unterschiede zwischen den mit beiden Methoden gemessenen Oszillationen. Damit ist eine starke Beeinflussung des oszillatorischen Ablaufes durch 'beam damaging'-

Effekte des Elektronenstrahls weitgehend auszuschließen. Nach dem gleichbleibenden Signalverlauf bei beiden Meßmethoden scheint die Sekundärelektronenausbeute auf dieselben Oberflächenveränderungen anzusprechen wie die Austrittsarbeit. Durch Defokussieren des Elektronenstrahls bei dieser Messung war der analysierte Oberflächenbereich von vergleichbaren Größe zu dem von der Kelvin-Sonde analysierten Bereich.

Um die Abhängigkeit der Signalintensität der Sekundärelektronenausbeute von der Struktur der Oberfläche zu untersuchen, wurde bei konstant eingestelltem Sauerstoffdruck von 4×10^{-5} Torr O_2 der CO-Partialdruck variiert und die Änderung der Sekundärelektronenausbeute als Funktion der Zeit registriert.

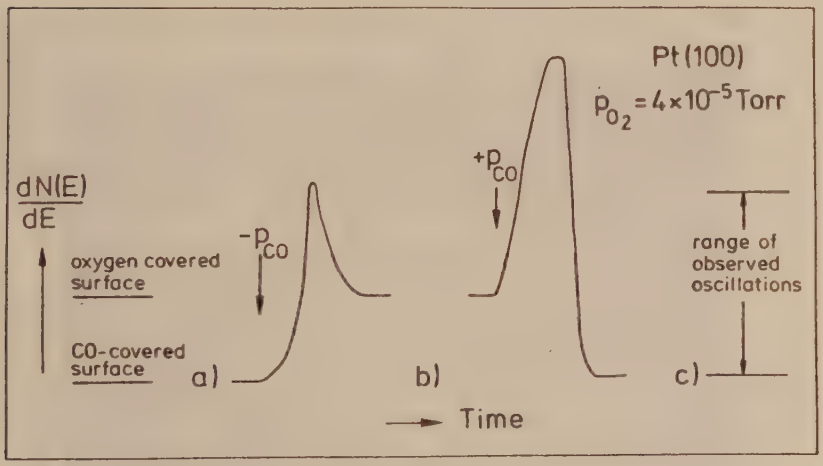


Abb. 4.39 Durch Änderungen der Oberflächenstruktur hervorgerufene Änderungen der Sekundärelektronenausbeute. Die Veränderungen wurden durch Variation des CO-Partialdruckes eingeleitet.

In Abb. 4.39 sind die entsprechenden Meßkurven beim Übergang von der CO-bedeckten Oberfläche zur sauerstoffbedeckten Oberfläche und für den umgekehrten Vorgang wiedergegeben. Beim Übergang beobachtet man das Auftreten eines relativen Maximums, das auch bei den entsprechenden Experimenten mit der Austrittsarbeit gefunden wurde und dort auf die Besetzung bzw. Entleerung des β_1-Zustandes von Sauerstoff zurückgeführt wurde. Allerdings tritt dieses relative Maximum bei den Messungen der Sekundärelektronenausbeute wesentlich ausgeprägter auf, doch es besteht in der Zuordnung der Meßkurven zu Veränderungen der Oberflächenstruktur eine Unsicherheit, weil auch Änderungen der Elektronenemission des Wolfram-Filamentes, die durch die Änderung der Partialdruckverhältnisse hervorgerufen sein könnten, in die Signalintensität miteingehen. Eine Kontrolle des Strahlstromverhaltens über das Anzeigeinstrument war bei den kleinen verwendeten Strahlströmen nicht mehr möglich.

Um die Veränderung der Oberflächenstrukturen bei den Oszillationen lateral aufgelöst messen zu können, wurde eine etwa 0.7 mm lange Strecke auf der Kristalloberfläche in einem sogenannten 'Line-Scan' abgerastert und die Veränderung der Signalintensität auf dem Speicheroszillographen aufgezeichnet. Die Periodendauer für einen Scan betrug 10 sec.

Es wurden die p, T-Bedingungen des Oszillationsexperimentes mit T = 465 K und $p_{O_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr eingestellt. Durch leichtes Verändern des CO-Partialdruckes wurden Übergänge von der sauerstoffbedeckten Oberfläche in die CO-bedeckte Oberfläche und umgekehrt ausgelöst. Sobald sich Veränderungen der Oberflächenstruktur in dem Signal der Sekundärelektronenausbeute zeigten, wurde das Oszillographenbild mit einer Video-Kamera aufgenommen. In Abb. 4.40 sind zwei fotografische Aufnahmen wiedergegeben, die die Schirmbilder des Speicheroszillographen in zwei derartigen Experimenten zeigen. Der Länge der X-Achse entspricht auf der Oberfläche

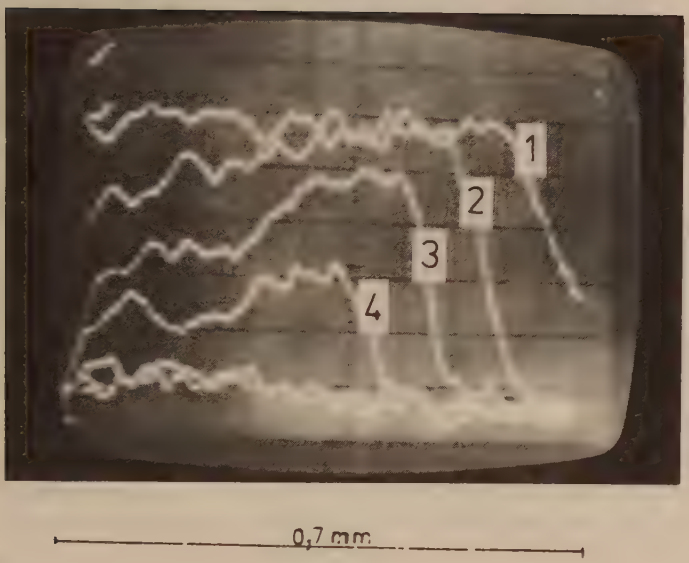


Abb. 4.40 a

Abb. 4.40 b

Abb. 4.40 In Abständen von 10 sec aufgenommene Line-Scan-Messungen der Sekundärelektronenausbeute, die die Veränderung der Pt(100)-Oberfläche nach einer Erhöhung des CO-Partialdruckes im CO + O_2-Gemisch zeigt. Dargestellt ist der Übergang von den sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche zur CO-bedeckten Oberfläche.

eine Entfernung von ca. 0.7 mm, die Y-Achse gibt die Signalintensität der Sekundärelektronenausbeute in dem Energiefenster bei 11 eV an. Der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Meßkurven, die fortlaufend registriert wurden, ist gleich der Zeitdauer eines einzelnen Line-Scans von 10 sec. Die laterale Auflösung bei diesen Messungen lag bei etwa 50 µm, das entspricht auf den Abbildungen etwa der Größe der Skaleneinteilung des Speicheroszillographen.

Man erkennt in Abb. 4.40a, daß der Übergang von der sauerstoffbedeckten Oberfläche in die CO-bedeckte Oberfläche am rechten Bildrand beginnt. In der Meßkurve Nr. 2 zeigt der rechte Teil bereits vollständige Umwandlung an, während links noch die Oberfläche mit Sauerstoff bedeckt ist. In den nachfolgenden Meßkurven schreitet die Umwandlung von rechts nach links fort, während gleichzeitig auch eine Umwandlung der Oberfläche vom linken Bildrand mit flacherem Frontverlauf einsetzt. Im Endstadium nach ca. 50 sec. ist der 0.7 mm große Ausschnitt der Oberfläche vollständig mit CO bedeckt.

In Abb. 4.40b ist derselbe Vorgang in noch mehr Phasen zerlegt nochmals dargestellt. Die Umwandlung der sauerstoffbedeckten Oberfläche in die CO-bedeckte Oberfläche beginnt hier sowohl am linken als auch am rechten Bildrand. Während aber die Umwandlung links bald zum Stillstand kommt, wandert die rechte Front der Umwandlung allmählich nach rechts weiter und leitet die Transformation des noch verbliebenen Restes an sauerstoffbedeckter Oberfläche am rechten Bildrand ein. In Abb. 4.40a und 4.40b wurde jeweils derselbe Oberflächenbereich des Kristalls untersucht. Die unterschiedliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Umwandlungsfront in den beiden Abbildungen ist auf unterschiedliche CO-Partialdrücke zurückzuführen, die von Experiment zu Experiment neu eingestellt wurden.

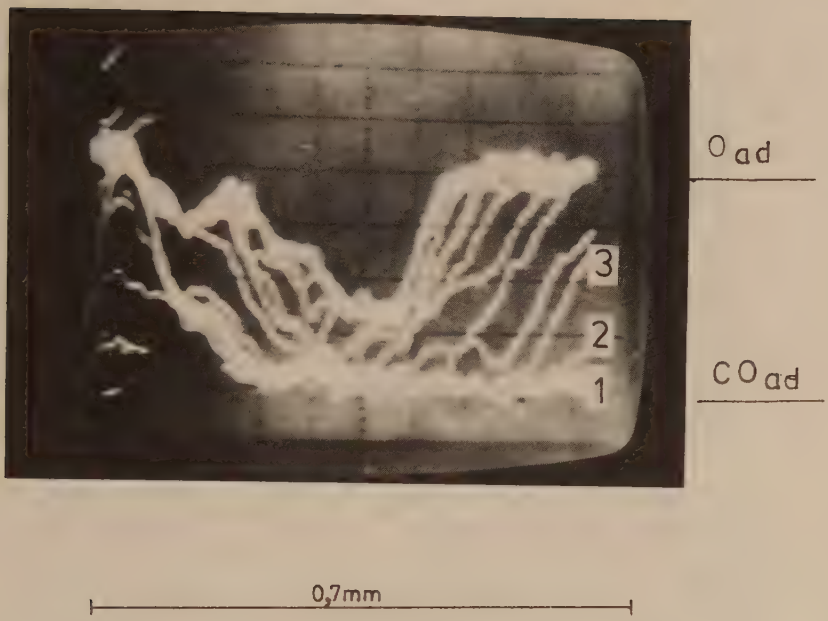


Abb. 4.41 Line-Scan-Messungen der Sekundärelektronenausbeute, die den Übergang der Pt(100)-Oberfläche von einer CO-Bedeckung zu einer Sauerstoff-Bedeckung zeigen.

In Abb. 4.41 ist die Umwandlung der Oberfläche in umgekehrter Richtung von der CO-bedeckten Oberfläche zur sauerstoffbedeckten Oberfläche lateral aufgelöst zu sehen. Auch dieser Vorgang läuft über das Fortschreiten einer Front auf der Oberfläche ab. Ein Teil der Oberfläche, der reaktionsträger zu sein scheint, wird nicht vollständig umgewandelt und ist in Abb. 4.41 als Mulde im Intensitätsverlauf kenntlich.

Aus den Messungen wird deutlich, daß unter den Bedingungen der Oszillationen die Umwandlung der Oberfläche nicht gleichmäßig an allen Punkten stattfindet, sondern die Umwandlung beginnt an einzelnen Punkten und pflanzt sich dann über das Fortschreiten einer Reaktionsfront zu den anderen Teilchen der Oberfläche fort. In den Abbildungen 4.40 und 4.41 ist die Fortpflanzungsrichtung der Reaktionsfront jeweils gleichbleibend vom rechten zum linken Bildrand hin. Die Vorstellung mehrerer, vermutlich durch eine bestimmte Defektstruktur ausgezeichneter Punkte der Oberfläche, die die Strukturumwandlung der Oberfläche einleiten, ist naheliegend, kann aber aus den durchgeführten Messungen zunächst nicht direkt bewiesen werden.

Die Steilheit des Frontverlaufs ist außer von dem Geschehen auf der Oberfläche von mehreren instrumentellen Faktoren bedingt. Die minimale Breite, mit der eine Strukturänderung gemessen werden kann, ist gleich dem Durchmesser des Elektronenstrahls. Dieser Fall scheint in Abb. 4.40a gegeben zu sein. Zu berücksichtigen ist ferner, daß die einzelnen Datenpunkte eines Line-Scans zu unterschiedlichen Zeitpunkten gemessen wurden und sich zu dem Ablauf des Oberflächengeschehens eine Phasenverzögerung in der Messung addiert, die aus der Zeitdauer eines Line-Scans resultiert. Des weiteren ergibt sich ein anderes Bild der Oberflächenvorgänge, wenn die Fortpflanzungsrichtung der Reaktionsfront nicht in der Scan-Richtung, sondern quer zu dieser liegt. Die genannten Faktoren beeinflussen alle die Wiedergabe eines Vorganges auf der Oberfläche durch eine Line-Scan-Messung und sind bei der Interpretation zu berücksichtigen.

'Beam damaging'-Effekte können in den vorliegenden Messungen nicht völlig ausgeschlossen werden, eine Rückführung des gefundenen Reaktionsablaufes auf diesen Effekt scheint allerdings unwahrscheinlich zu sein, denn ein Frontverlauf würde sowohl bei der Umwandlung der sauerstoffbedeckten Oberfläche in die CO-bedeckte

Oberfläche als auch beim umgekehrten Vorgang gefunden. Nimmt man an, daß das Fortschreiten der Umwandlung auf die Beeinflussung der Adschicht durch den Elektronenstrahl zurückzuführen ist, wäre eine Beeinflussung der Umwandlung nur in einer Richtung zu erwarten, nicht aber in beiden Richtungen der Umwandlung.

4.7.3 Lateral aufgelöste Messungen bei den Oszillationen über ein 'Scanning-LEED'-Verfahren

4.7.3.1 Einleitung

Lateral auflösende Messungen über die Sekundärelektronenausbeute bei den Oszillationen auf Pt(100) hatten zu dem Ergebnis geführt, daß die Annahme eines in makroskopischen Dimensionen homogenen Reaktionsauflaufes bei den Oszillationen nicht mehr aufrechtzuerhalten war. Die Beobachtungen von fortschreitenden Reaktionsfronten über Längenbereiche von Zehntel Millimetern zeigten, daß laterale Strukturen in makroskopischen Dimensionen auftreten und eine Erweiterung der Interpretation der bisherigen Messungen erforderlich machen. Die Fortführung der Idee eines makroskopisch organisierten oszillatorischen Geschehens führte zu dem Versuch, die strukturellen Änderungen, die bei Oszillationen mit LEED zu beobachten waren, ebenfalls über eine Rastertechnik lateral aufgelöst zu verfolgen.

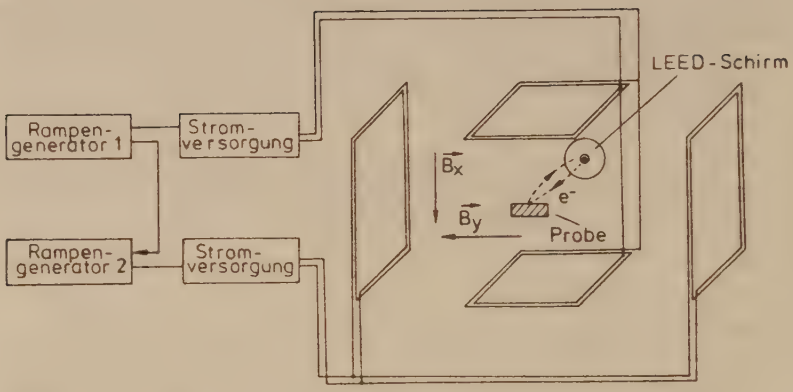


Abb. 4.42 Schematische Zeichnung der Meßanordnung wie sie für die LEED-Scan-Messung Verwendung fand .

4.7.3.2 Experimentelles

In Abb. 4.42 ist die experimentelle Anordnung schematisch dargestellt, mit deren Hilfe eine Abrasterung der Oberfläche durch den Elektronenstrahl der LEED-Kanone durchgeführt wurde.
Die Ablenkung des Elektronenstrahls in eine bestimmte Richtung wurde über die Magnetfeldablenkung der Elektronen durch zwei aufeinander senkrecht stehender Magnetfelder erreicht, die in zwei um die UHV-Kammern angeordneten Helmholtz-Spulenpaaren erzeugt wurden.
Zur Erzielung einer linearen Ablenkfunktion mußte jedes der Spulenpaare mit einem sägezahnförmigen Stromverlauf angesteuert werden. Dazu dienten zwei Rampengeneratoren mit variabel einstellbaren Zeitkonstanten, die die Stromversorgungsgeräte für den Spulenstrom steuerten.

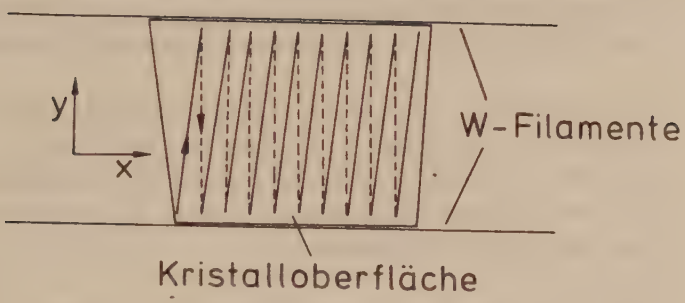


Abb. 4.43 Schematische Darstellung des Rastervorganges bei den 2D-LEED-Scan-Messungen.

In Abb. 4.43 ist der Rastervorgang des Elektronenstahls über die Kristalloberfläche schematisch dargestellt. Um den Ablenkvorgang entsprechend zu steuern, wurden die Zeitkonstanten so gewählt, daß die Zeitbasis des Ablenkvorganges in x-Richtung ein n-faches der Zeitbasis in Y-Ablenkung betrug. Die Synchronisation der beiden Ablenkspannungen erfolgte über eine Triggerschaltung, in der der Rampengenerator mit der kleineren Zeitbasis den Rampengenerator mit der größeren Zeitbasis triggerte. Damit war gewährleistet, daß die aufeinanderfolgende Abrasterung der Oberfläche jeweils mit denselben Anfangsbedingungen erfolgte.

Zur Aufzeichnung der LEED-Reflex-Intensitäten während des Rastervorganges diente das computergesteuerte Video-System, das eine genügend schnelle Datenerfassung und Abspeicherung erlaubte. Die Meßfenster mußten für diese Messungen so groß gewählt werden, daß die Reflexpositionen, die sich während des Ablenkvorganges änderten, immer innerhalb der Fenstergrenze lagen. Die Geschwindigkeit des Rastervorganges war bedingt durch die Meßzeit des Video-Systems, das für jede Intensitätsmessung 0.1 sec benötigte.

Das Zusammenfügen der Meßdaten zu ein- oder zweidimensionalen Bildern der Oberflächenstruktur wurde von einem von Dr. Cox geschriebenen Computer-Programm übernommen, das daneben noch eine Korrektur der gemessenen Intensitätswerte ausführen mußte, die aus mehreren Gründen notwendig war.

Das LEED-Filament aus Iridiumdraht, das bei O_2-Drücken im 10^{-4}Torr Bereich verwendet wurde, konnte nicht im sogenannten 'Constant Beam Current'-Mode betrieben werden. Durch die Ablenkung des Elektronenstrahls der LEED-Kanone änderte sich während des Scan-Vorganges die Intensität des Primärstromes. Dieser Einfluß konnte weitgehend kompensiert werden, indem während des Scans auch die Intensität eines Grundgitterreflexes mitgemessen wurde. Auf diese Intensität, die als Maß für den Primärstrom genommen wurde, wurden die anderen Reflexintensitäten normiert. Dieses Verfahren ist nicht ganz gerechtfertigt, denn die Intensität der Grundgitterreflexe hängt auch von der Struktur der Oberfläche ab, aber Vergleichsmessungen zeigten, daß bei der verwendeten Strahlenenergie von 38eV die Änderungen der Grundgitterreflexintensität klein sind gegen die Änderungen der Überstrukturreflexintensität.
Eine zweite Korrektur mußte die Änderung der Reflexintensität auf Grund der Änderung des Einfallswinkels der Elektronen während des Rastervorganges berücksichtigen. Diese Korrektur wurde bei den Line-Scan-Messungen über die Ermittlung von Korrekturfaktoren aus dem Intensitätsvergleich zweier symmetrieäquivalenter Reflexe durchgeführt.

Die laterale Auflösung der Raster-Messungen war limitiert durch die Breite des LEED-Elektronenstrahls bei 38eV, die zu $\sim$0.5 mm abgeschätzt wurde. Um Randeffekte bei den Messungen zu vermieden wurde der abgerastete Bereich auf der Oberfläche so ausgewählt, daß die Kristallränder nicht mehr mit einbezogen wurden.

4.7.3.3 Ergebnisse

4.7.3.3.1 Line-Scan-Messungen

Über die Messung der Austrittsarbeit wurden bei T = 490 K Oszillationen eingestellt mit $p_{O_2} = 4 \times 10^{-4}$ Torr und $p_{CO} = 4 \times 10^{-5}$ Torr. Vor der LEED-Optik wurde das Ablenkfeld so eingestellt, daß der Elektronenstrahl der LEED-Kanone einen in der Kristallmitte liegenden Bereich entlang der X-Richtung mit einer Scan-Zeit von 10.2 Sekunden abrasterte. Die Messungen der Oszillationen erstreckten sich über einen Zeitraum von ca. 2 h, währenddessen die äußeren Bedingungen nur durch einen kleinen Drift der Partialdrücke verändert wurden.

Die Änderungen der Oberflächenstruktur erfolgten anfangs mit einer kurzen Periodendauer von ca. 1 min, die im Verlauf der Messungen auf ca. 3 min anwuchs. Gleichzeitig mit dem Anstieg der Periodendauer wurden die Oszillationen regelmäßiger und die Bereiche der Oberfläche, die in Phase oszillierten vergrößerten sich.
Die p, T-Bedingungen wurden so eingestellt, daß die hex-Phase bei den Oszillationen wie in Abb. 4.26 gezeigt ein Übergewicht besaß und nicht vollständig in die c(2 x 2)-Struktur umgewandelt wurde. In den nachfolgenden Abbildungen wurden sowohl die Intensität der c(2 x 2)-Struktur als auch die der hex-Phase in Bezug auf Veränderungen des Primärstromes und des Einfallswinkels während eines Line-Scans korrigiert.

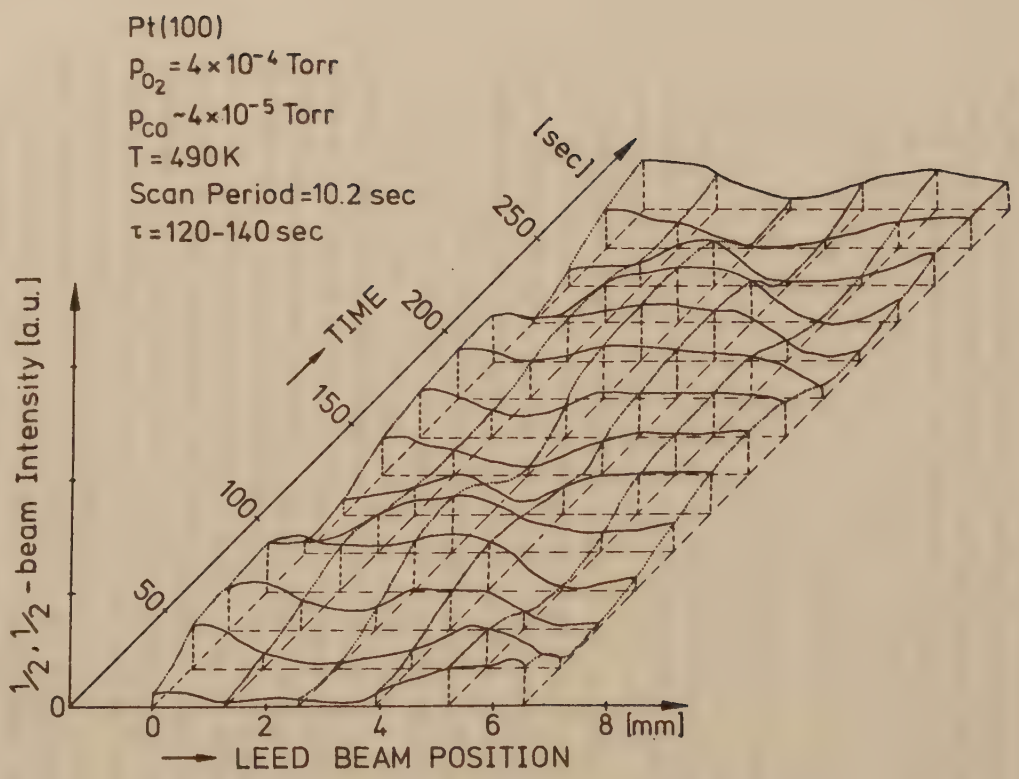


Abb. 4.44 LEED-Line-Scan-Messungen, die die räumlich-zeitliche-Entwicklung der c(2 x 2)-Struktur während der Oszillationen zeigen.

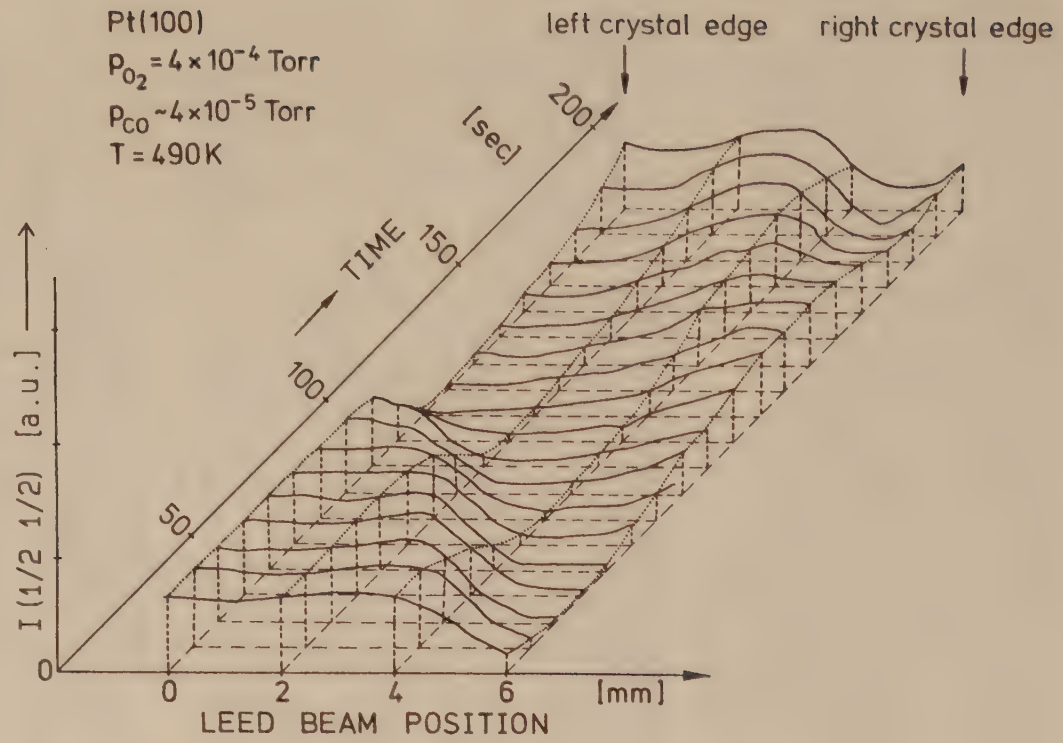


Abb. 4.45 Räumlich-zeitliche Entwicklung der Oszillationen zu einem 30 min. späteren Zeitpunkt als in Abb. 4.44.

In Abb. 4.44 sind die mit Line-Scans gemessenen Intensitätsveränderungen der c(2 x 2)-Struktur entlang der Zeitachse zu einem perspektivischen Bild aufgetragen. In Richtung der X-Achse, die die Strahlposition angibt, ist dabei auch eine Zeitverschiebung zwischen den verschiedenen Punkten der Oberfläche vorhanden, die durch die Scan-Zeit von 10.2 Sekunden verursacht wird. Verfolgt man den zeitlichen Intensitätsverlauf der c(2 x 2)-Struktur entlang den gepunktet eingezeichneten Linien an einer bestimmten Oberflächenposition, so kommt man zu den bereits bekannten Intensitätsoszillationen der c(2 x 2)-Struktur, wie sie auch in früheren Messungen erhalten wurden.

Der gesamte abgebildete Oberflächenbereich nimmt an diesen Oszillationen teil, mit Periodendauern die in den linken zwei Dritteln der Abbildung bei ca. 120 Sekunden liegen, im rechten Drittel bei etwa 140 Sekunden. Die Oszillationen an verschiedenen Punkten der Oberfläche nehmen alle einen ähnlichen Verlauf, unterscheiden sich aber durch ihre Phasenlage. Versucht man die Phasenbeziehungen über den abgebildeten Oberflächenbereich festzustellen, indem man die Maxima und Minima der c(2 x 2)-Intensität miteinander verbindet, so erkennt man, daß die entsprechenden Punkte auf den rechten zwei Dritteln der Oberfläche von rechts nach links wandern. Man kommt so zu dem Bild einer Welle, die die Phasenbeziehung der Oszillationen an zwei Punkten der Oberfläche durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und laterale Wellenlänge einer über die Kristalloberfläche laufenden Phasenumwandlung bestimmt. Die Vorgänge auf dem linken Drittel der Oberfläche scheinen in ihrer Phasenbeziehung zu dem übrigen Teil der Oberfläche nicht ganz in das Bild einer einheitlichen Welle zu passen, aber bei Entfernungen von mehreren Millimetern von einem Kristallrand zum anderen können sicherlich auch Störungen wirksam werden.

Es ist festzustellen, daß über makroskopische Entfernungen von den Dimensionen eines Einkristalldurchmesser feste Phasenbezie-

hungen zwischen den Oszillationen an verschiedenen Punkten der Oberfläche bestehen. Trotz einiger Unregelmäßigkeiten, die die Oszillationen aufweisen, dominiert der regelmäßige Verlauf das gesamte Erscheinungsbild.

In Abb. 4.45 ist die räumlich-zeitliche Entwicklung der Oszillationen dargestellt, wie sie etwa 30 min. später über denselben Kristallbereich erhalten wurde. Die Scan-Dauer betrug hier 4.74 Sekunden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Scan abgebildet.

Das Erscheinungsbild der Oszillationen im Verlaufe der 30 Minuten Zeitunterschied zur vorigen Messung hat sich erheblich gewandelt. Die c(2 x 2)-Intensität zeigt jetzt über einen großen zusammenhängenden Bereich der Oberfläche einen plateauartigen Verlauf, in dem keinerlei Veränderungen sichtbar sind. Vom rechten Kristallrand bewegt sich eine Front zum linken Kristallrand, hinter der die Intensität der c(2 x 2)-Struktur fast auf Null zurückgeht. Während die Front kontinuierlich zum linken Kristallrand wandert, steigt in einigem Abstand hinter der Front die c(2 x 2)-Intensität wieder an, und zu dem Zeitpunkt als die c(2 x 2)-Intensität auch am linken Kristallrand verschwunden ist, hat sich am entgegengesetzten Ende des Kristalls ein neuer Bereich mit der c(2 x 2)-Struktur gebildet, der sich nun ebenfalls nach rechts ausbreitet. Wenn fast der gesamte Kristallbereich wieder von der c(2 x 2)-Struktur bedeckt ist, löst sich die c(2 x 2)-Struktur wieder durch eine von rechts nach links wandernde Front auf.

Die Abbildung zeigt eine fast vollständige Oszillationsperiode, bei der am Ende der räumlich-zeitlichen Entwicklung fast wieder die Ausgangssituation erreicht ist. Verfolgt man hier die zeitliche Entwicklung der c(2 x 2)-Intensität an einzelnen Punkten der Oberfläche entlang den gepunktet eingezeichneten Linien, so zeigt die c(2 x 2)-Intensität Oszillationen, allerdings mit klei-

neren Ungleichmäßigkeiten, wenn man beispielsweise den Intensitätsverlauf am linken und rechten Kristallrand miteinander vergleicht. Die Oszillationen sind hier in ihrer Entwicklung fast gegenphasig, aber es treten Unterschiede in der Periodendauer von etwa 10 % auf, die am rechten Rand 160 bis 170 Sekunden beträgt und am linken Rand bei 180 Sekungen liegt.

Im Unterschied zu den in Abb. 4.44 gezeigten Oszillationen, wo die Periodendauer bei etwa zwei Minuten lag, hat sie nun zugenommen auf den 1 1/2fachen Wert von ca. 3 Minuten. Diese Periodendauer ist vergleichbar groß mit der der $\Delta\varphi$ -Oszillationen von 300mV Amplitude.

Aus Abb. 4.45 wird auch deutlich, daß es bestimmte Zeitpunkte gibt, zu denen nahezu die gesamte Oberfläche in einer einheitlichen Struktur vorliegt. Die Austrittsarbeitsmessung, die über ca. zwei Drittel der Oberfläche integriert, enthält in diesen Abschnitten keine Beiträge aus unterschiedlichen Phasenlagen der Oszillationen in dem analysierten Bereich und wird maximale Änderungen zeigen. Im Unterschied dazu folgt aus der räumlichen Struktur der Oszillationen in Abb. 4.44, daß eine über große Bereiche der Oberfläche integrierende $\Delta\varphi$ -Messung Beiträge aus unterschiedlichen Phasenlagen der Oszillationen erfaßt und die Messung der Austrittsarbeit daher einen Mittelwert aus diesen Beiträgen bildet, der dementsprechend zwischen dem Maximal- und Minimalwert der Austrittsarbeit liegt. Die Unterschiede in den Amplitudenhöhen der $\Delta\varphi$-Oszillationen lassen sich somit über die unterschiedliche räumliche Kohärenz der Oszillationen erklären.

Nimmt man an, daß auf dem Teil der Oberfläche, der keine Veränderungen in den Reflex-Intensitäten zeigt, auch die Adsorbatkonzentration konstant bleibt, so sollte bei entsprechender Positionierung der $\Delta\varphi$ -Meßsonde der plateauartige Intensitätsverlauf der c(2 x 2)-Struktur in Abb. 4.45 auch in einem entsprechenden

$\Delta\varphi$-Verlauf sichtbar werden. Die Austrittsarbeit sollte dann einen konstanten Wert aufweisen, bis der mit der $\Delta\varphi$-Sonde analysierte Oberflächenbereich von der Umwandlung der Oberflächenstruktur erfaßt wird.

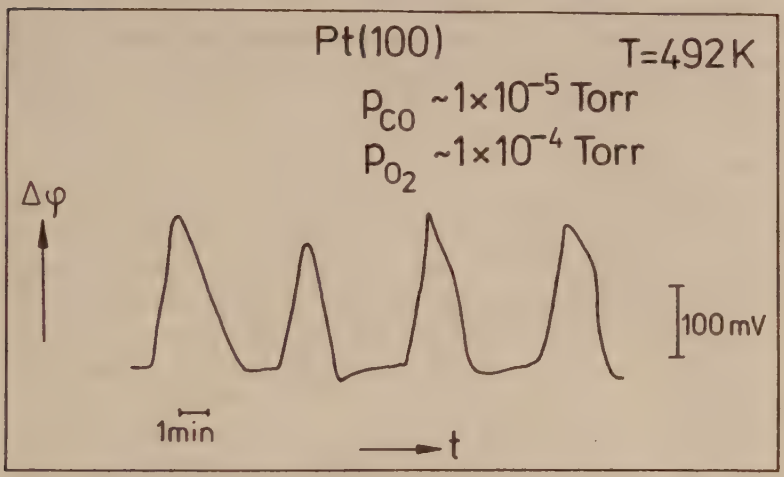


Abb. 4.46 Mit $\Delta\varphi$ gemessene ungewöhnliche Oszillationsformen .

Bei $\Delta\varphi$-Messungen, die in einem anderen Zusammenhang gemacht wurden, ergab sich die in Abb. 4.46 dargestellte ungewöhnliche Verlaufsform der Oszillationen. Die Austrittsarbeit bleibt in dieser Messung in regelmäßigen Abständen für eine Zeitdauer von ein bis zwei Minuten auf dem Niveau des $\Delta\varphi$-Minimums stehen, bevor ein neuer spikeartiger Anstieg der Austrittsarbeit einsetzt. Dieser Verlauf läßt sich mit der in Abb. 4.45 dargestellten Intensitätsentwicklung erklären, wenn man annimmt, daß der Bereich konstanter Austrittsarbeit dem Intensitätsplateau der c(2 x 2)-Struktur entspricht.

Der Vergleich der Strukturen, die in den Abb. 4.44 und Abb. 4.45 gezeigt sind, zeigt daß sich in einem Selbstorganisationsprozeß der Oszillationen die Bereiche der Oberfläche, die in derselben Phase vorliegen, vergrößert haben. Damit verbunden ist eine Zunahme der Periodendauer von ca. 2 min. auf ca. 3 min.. Zu Beginn der Messungen war die Oberfläche in mehrere Teile mit unterschiedlichen Phasenlage aufgespalten. Die Periodendauer betrug dort ca. 40 bis 60 sec. Damit ist ein Zusammenhang gegeben zwischen der Periodendauer und dem Organisationsgrad der Oberfläche.

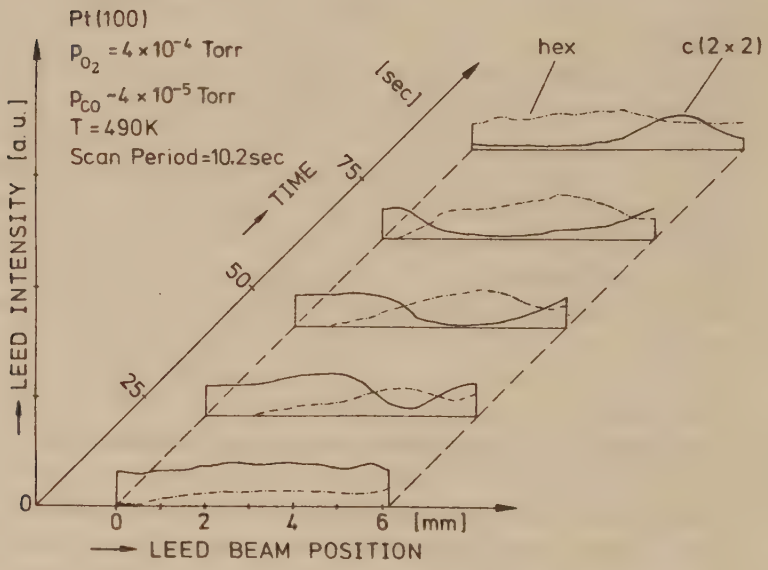


Abb. 4.47 Beispiele von LEED-Line-Scan-Messung, die die räumlich-zeitliche Entwicklung der hex-Struktur zusammen mit der c(2 x 2)-Struktur zeigen.

In den Abbildungen 4.44 und 4.45 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit die Entwicklung der hex-Intensität nicht eingezeichnet, Als Beispiel für den Zusammenhang zwischen der räumlich-zeitlichen Veränderung der hex-Intensität mit der der c(2 x 2)-Intensität ist die Ausbreitung der hex-Phase in Abb. 4.47 dargestellt. Zu Beginn bei t = 0, liegt die gesamte Oberfläche als c(2 x 2)-Struktur vor mit einem Rest an hex-Phase, der sich offenbar der Phasenumwandlung entzieht. Bei t = 25 sec setzt an einem Ort in der Nähe des rechten Kristallrandes eine Strukturumwandlung der Oberfläche ein und die hex-Phase entsteht. In den darauffolgenden Abschnitten breitet sich die hex-Phase über den Kristall von rechts nach links aus und verdrängt die c(2 x 2)-Struktur. Man sieht in dem letzten Line-Scan, daß sich zu dem Zeitpunkt, als die c(2 x 2)-Struktur in den linken zwei Dritteln des Kristalls fast vollständig verschwunden ist, an derselben Position die c(2 x2)-Struktur neu gebildet hat, in der die Auflösung der c(2 x 2)-Struktur begann. In der weiteren Entwicklung, die hier nicht mehr gezeigt ist, breitet sich die c(2 x 2)-Struktur nun über die Oberfläche aus und führt die zu Beginn gegebene Situation wieder herbei, womit eine Oszillationsperiode abgeschlossen ist.

Bei der Interpretation der räumlichen Strukturen stellt sich die Frage, wie weit hier Heterogenitäten der Oberfläche beteiligt sind. Aus Messungen der lateralen Intensitätsverteilung einer Struktur waren Ungleichmäßigkeiten der Oberfläche zu erkennen, aber die Messungen der Oszillationen mit dem LEED-Line-Scan-Verfahren ließ keinen Punkt erkennen, der eindeutig eine auslösende Wirkung auf die Austreibung einer Strukturumwandlung der Oberfläche gehabt hätte. Auch die Ausbreitungsrichtung der Strukturumwandlung, die in den hier abgebildeten Messungen vom rechten zum linken Kristallrand einheitlich war, wechselte im Verlauf der gesamten Meßzeit mehrmals, ohne daß an den äußeren Bedingungen etwas geändert worden wäre.

Bei der Interpretation der Messung mit dem Line-Scan-Verfahren ist zu berücksichtigen, daß hier nur ein Teilausschnitt aus dem gesamten Oberflächengeschehen erfaßt wird und zusätzlich Strukturen und Wechselwirkungen möglich sind, die mit dieser eindimensionalen Methode nicht zugänglich sind. Nimmt man das Bild einer sich über den Kristall ausbreitenden Welle, so sind beispielsweise ebene Wellenfronten oder sich ringförmig um einen Punkt orientierende Wellenfronten denkbar. Je nach dem in welchem Winkel sich eine solche Wellenfront zu der mit dem Line-Scan-Verfahren analysierten Strecke bewegt, wird die Messung einen anderen Eindruck von den Ausbreitungsvorgängen geben. Um eine soweit als möglich vollständige Information über die räumliche Entwicklung der Oszillationen zu erlangen, wurde das Scanning-LEED-Verfahren auf zwei Dimensionen erweitert und die Oberfläche des Kristalls in beiden Richtungen abgerastert.

4.7.3.2.2 Zweidimensionale LEED-Scan-Messungen

Die Oszillationen auf Pt(100) wurden über die Kontrolle des LEED-Bildes bei einer Probentemperatur von 490 K und einem Sauerstoffdruck von 4×10^{-4} Torr eingestellt. Der Scan-Bereich des Elektronenstrahls wurde so eingestellt, daß die Randbereiche der Probe gerade nicht mehr erfaßt wurden. Der Elektronenstrahl der LEED-Kanone wurde in X-Richtung mit einer Zeitbasis von 10 Sekunden abgelenkt, in Y-Richtung mit einer Zeitbasis von 1 sec. Die LEED-Intensitäten des 1/2, 1/2-, 0,3/5- und 1,0-Reflexes wurden bei 38eV in Abständen von 0.1 sec gemessen, so daß sich ein Bild der Intensitätsverteilung der Oberfläche aus 100 Punkten zusammensetzt. Die in den Abbildungen gezeigten Intensitätsverteilungen sind in Bezug auf die Änderung des Strahlstromes korrigiert, aber nicht in Bezug auf Intensitätsveränderungen durch die Änderung des Elektroneneinfallwinkels.

Die Oszillationsbedingungen bei den zweidimensionalen Scan-Messungen lagen im Gegensatz zu denen der Line-Scan-Messungen so, daß die c(2 x 2)-Struktur ein Übergewicht besaß und nur die hex-Phase vollständig umgewandelt wurde.

In Abb. 4.48 sind sechs zweidimensionale Intensitätsverteilungen der hex-Phase dargestellt, die bei kinetischen Oszillationen in Abständen von 10 Sekunden hintereinander aufgenommen wurden. Die Intensitätsverteilungen sind einmal als perspektivische Darstellung und einmal als Höhenliniendiagramm gezeichnet. Bei t = 0 bildet sich im oberen Teil der Oberfläche ein Feld erhöhter hex-Intensität, das in den nachfolgenden Bildern die Konturen einer parallel zur Y-Richtung verlaufenden "Intensitätswelle" annimmt. Aus der Aufeinanderfolge der Einzelbilder kann man eine Bewegungsrichtung dieser "Intensitätswelle" erkennen, die in Richtung des unteren Bildrandes geht. Bei t = 40 sec ist nur noch ein Rest von hex-Intensität am unteren Bildrand zu sehen.

Bei der Interpretation dieser zweidimensionalen Intensitätsbilder muß man beachten, daß diese nicht fotografischen Aufnahmen gleichen, die die Situation zu einem bestimmen Zeitpunkt wiedergeben, an dem sie geschossen wurden, sondern während der Aufnahme einer solchen Verteilung gehen Veränderung auf der Oberfläche vor sich, und jeder einzelne gemessene Punkt hat eine Zeitdistanz zu allen anderen Punkten, die durch die Scan-Zeit des Elektronenstrahls gegeben ist. Die Oszillationen, die bei diesen Messungen eingestellt wurden, hatten sehr kurze Perioden im Bereich von 20 sec bis zu etwa 70 sec, so daß die Scan-Zeit nicht klein ist gegen die Periodendauer der Oszillationen.

Mit diesen Einschränkungen lassen sich nur sehr schwer feinere Strukturen in den Intensitätsverteilungen deuten. Es sind eine ganze Reihe Unregelmäßigkeiten in den Rasterbildern mit enthalten, aber das aus den Intensitätsverteilungen gewonnene Bild der Ober-

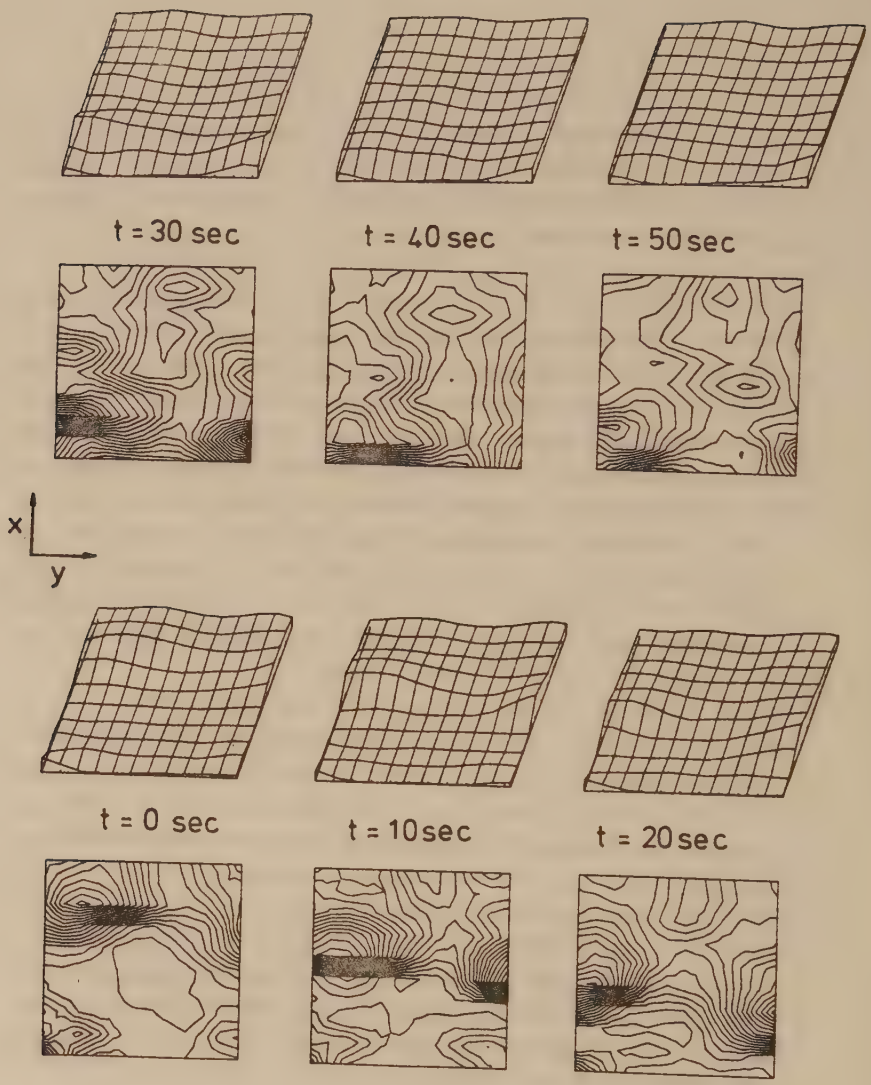


Abb. 4.48 Ausbreitung des Phasenüberganges 1 x 1 ⟷ hex bei den Oszillationen über die Kristalloberfläche. Die Intensitätsverteilungen wurden im Abstand von 10 sec mit 2D-LEED-Scan-Messungen aufgenommen und sind in perspektivischer Darstellung und als Höhenliniendiagramm wiedergegeben.

flächenvorgänge ist doch ziemlich zweifelsfrei das einer Strukturveränderung der Oberfläche, die als parallel zu der Längskanten des Kristalls laufende Welle sich über die gesamte Kristalloberfläche bewegt. Die Unsicherheiten sind noch zu groß, um bestimmte Formen der Wellen-eben, kreisförmig, usw. - zu diskutieren oder gar Sekundärstrukturen zu entdecken, aber die Bilder zeigen das Ausmaß an räumlich-zeitlicher Organisation der Oszillationsvorgänge, die sich über den gesamten Oberflächenbereich entwickelt. Jeder Punkt der Oberfläche wird von den Oszillationen erfaßt und ist in den Gesamtablauf miteinbezogen.

In einem weiteren Experiment wurden nach einer Veränderung des CO-Partialdruckes Oszillationen mit einer sehr kurzen Periodendauer von ca. 20 sec erzeugt. Die Strukturänderungen der gesamten Kristalloberfläche wurden mit 2D-LEED-Scan-Messungen aufgezeichnet. Aus der Messung wurden sechs im Abstand von 10 sec aufgenommene Rasteraufnahmen ausgewählt, die in Abb. 4.49 wiedergegeben sind. Die Intensitätsverteilung der hex-Phase ist dabei jeweils mit der dazu korrespondierenden Verteilung der c(2 x 2)-Intensität dargestellt.

Die kurze Periodendauer von 20 sec, die nicht groß genug ist gegen die Scan-Dauer von 10 sec, schwächt die Aussagekraft der erhaltenen Intensitätsverteilungen ab, doch einige Zusammenhänge sind klar zu erkennen.
Die Einzelbilder zeigen, daß sich die in einem Bild dargestellte Verteilung der Intensität periodisch im Abstand von 20 sec wiederholt. Die Tatsache, daß trotz der relativ langen Scan-Dauer regelmäßig wiederholende Verteilungen aufgezeichnet wurden, ist dem Umstand zuzuschreiben, daß in dieser Messung die Periodendauer ein Vielfaches der Scan-Dauer betrug.

Rechnet man die Scan-Dauer in die Phasenbeziehung zwischen verschiedenen Punkten der Oberfläche nicht mit ein, so zeigen die Rasteraufnahmen ein gegenphasiges Oszillieren der mit A und B

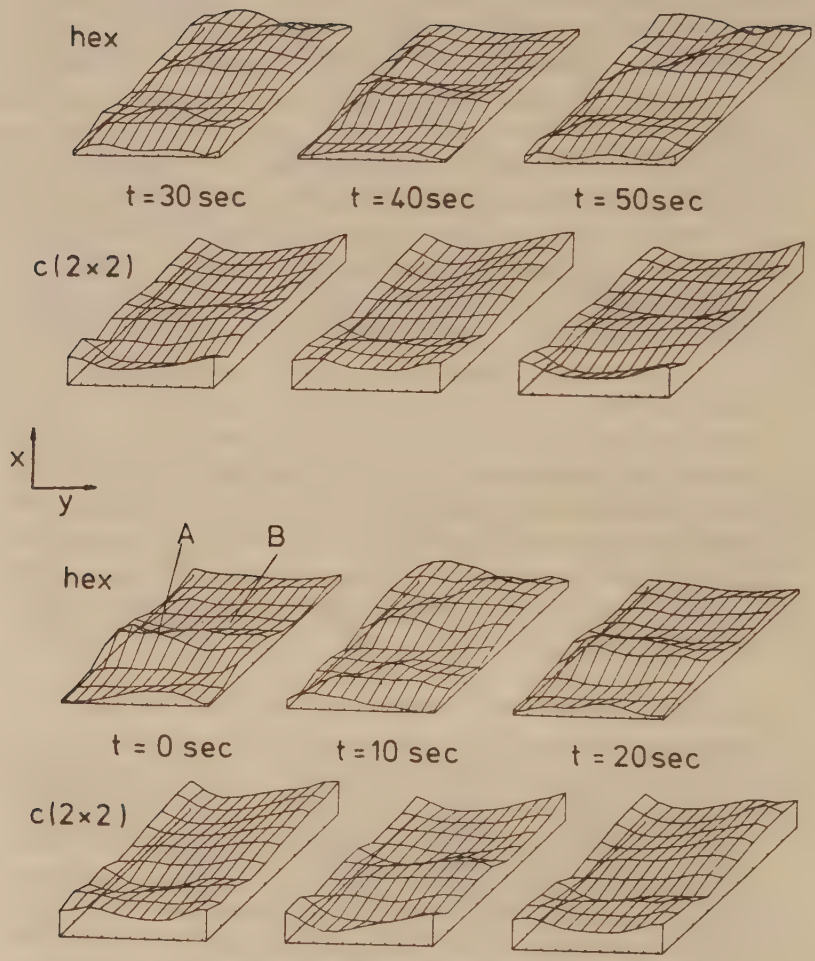


Abb. 4.49 Korrelation der Intensitätsoszillationen der c(2x2)- und hex-Struktur über den Bereich der Kristalloberfläche.

bezeichneten Gebiete der Oberfläche. Die Intensitätsverteilung der hex-Phase läßt dabei eine sehr enge Korrelation mit der entsprechenden Intensitätsverteilung der c(2 x 2)-Struktur erkennen. Dies zeigt sich im perspektivischen Eindruck der korrespondierenden Verteilungsbilder, nach dem zu den Bergen und Tälern der c(2 x 2)-Intensität entsprechende Komplementärformen der hex-Intensitätsverteilung existieren.

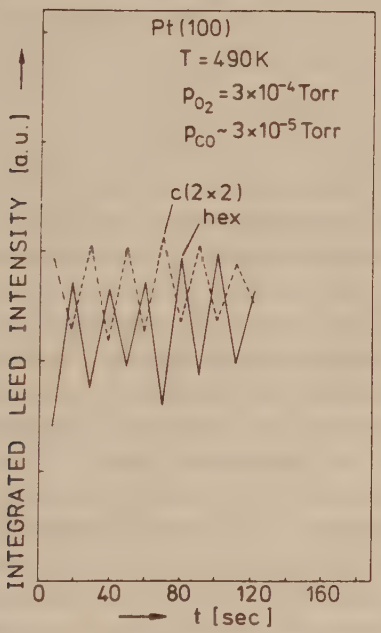


Abb. 4.50 Zeitlicher Verlauf der über den gesamten Oberflächenbereich integrierten Reflexintensität, der in Abb. 4.49 wiedergegebenen Intensitätsverteilungen.

Mit Hilfe eines Computer-Programmes ließ sich die gesamte in einem Verteilungsbild gemessene Reflexintensität integrieren. Der zeitliche Verlauf dieser über den Oberflächenbereich integrierten Intensitäten der hex- und c(2 x 2)-Struktur ist in Abb. 4.50 wiedergegeben. Die integrierte Intensität weist regelmäßige Oszillationen mit einer Periodendauer von 20 sec auf, die gleich der in den Gebieten A und B von Abb. 4.49 beobachteten lokalen Oszillationsperiode ist.

Daraus ergibt sich, daß die lokalen Oszillationen über dem gesamten Oberflächenbereich in einer festen Phasenbeziehung zueinander stehen und mit derselben Frequenz oszillieren müssen, andernfalls würde die Überlagerung der Schwingungen zu Schwebungen oder aperiodischem Verhalten der integrierten Intensität führen.

Dies zeigt ein weiteres Mal den Organisationsumfang der Oszillationen, der sich über den gesamten Oberflächenbereich erstreckt.

4.7.4 Diskussion

Die vorangegangenen Messungen haben gezeigt, daß mit den Oszillationen die Bildung von lateralen Strukturen auf der Oberfläche verbunden sind, die im makroskopischen Bereich liegen. Die Strukturen, die in den früher durchgeführten Messungen an einem bestimmten Ort zeitlich nacheinander auftraten, liegen räumlich nebeneinander auf den Kristalloberfläche vor. Die einzelnen Punkte der Oberfläche sind alle in den Oszillationsablauf miteinbezogen, oszillieren aber mit verschiedenen Phasen.

Die Phasenbeziehungen zwischen verschiedenen Punkten der Oberfläche lassen erkennen, wie sich die einzelnen Phasen einer Oszillationsperiode mit einer definierten Richtung und Geschwindigkeit über den Kristall ausbreiten. Man kommt damit zum Bild der Welle, die die Phasenbeziehung zwischen den Oszillationen an zwei Punkten der Oberfläche bestimmt. Die Erscheinungsformen dieser räumlich-zeitlich organisierten Oszillationsgeschehens hängen sehr stark von den äußeren Bedingungen ab und lassen sehr unterschiedliche Organisationsgrade der Oberfläche erkennen.

Es stellt sich nun die Frage, inwieweit die beobachteten räumlichen Strukturen tatsächlich von den Gesetzmäßigkeiten der Oszillationen erzeugt werden oder ob Heterogenitäten der Kristalloberfläche die Ursache dafür sind. Bei jedem Realkristall existieren eine Vielzahl von Defekten der Oberflächenstruktur, die das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Gasen sowie die Ausbildung zweidimensionaler Adsorbatstrukturen entscheidend beeinflussen können. Diese Oberflächendefekte liegen zum Teil im mikroskopischen Bereich, zum Teil lassen sie sich aber auch schon mit einem Lichtmikroskop oder dem Auge erkennen.
Der Kristallrand besitzt immer eine undefinierte Struktur und ein von der übrigen Kristalloberfläche abweichendes Adsorptionsverhalten. Man kommt noch zu weiteren Inhomogenitäten der Oberfläche, wenn man mögliche Temperaturgradienten betrachtet, die durch die spezielle Art der verwendeten Probenheizung entstehen können.

Der Einfluß von Störungen der idealen Oberflächenbedingungen, kann nicht geleugnet werden, doch es scheint zweifelhaft, wie man mit Oberflächenheterogenitäten einen gesetzmäßig verlaufenden, die ganze Oberfläche erfassenden Oszillationsablauf erzeugen kann. Es scheint eher wahrscheinlich zu sein, daß die zahlreichen Störungen, die bei den Oszillationen beobachtet wurden, auf den Einfluß dieser Störungen zurückgehen, nicht aber regelmäßig verlaufende Oszillationen. Um diese Frage letztlich zu entscheiden sind Vergleichsexperimente an anderen Pt(100)-Einkristalloberflächen notwendig. Die hier durchgeführten Messungen an zwei Pt(100)-Kristallen mit stark unterschiedlicher Defektstruktur haben zu dem Ergebnis geführt, daß sowohl die Periodendauer als auch die Kurvenform der Oszillationen nur sehr wenig von der Defektkonzentration abhängen.

Die räumliche Selbstorganisation der Oszillationen beantwortet eine Reihe von Fragen, die nach den eingangs diskutierten Experimenten offen geblieben waren.

Die Messung von regelmäßigen $\Delta\varphi$-Oszillationen in einem analysierten Oberflächenbereich von ca. 25 mm^2 Größe setzt eine räumliche Kohärenz der Oszillationen in diesem Gebiet voraus. Die Beschreibung des Oszillationsablaufes über die Ausbreitung von Wellen- bzw. Reaktionsfronten stellt einen Zusammenhang zwischen den Phasen der Oszillationen an zwei Punkten der Oberfläche her, der die geforderte räumliche Kohärenz erklärt.
Umgekehrt lassen sich Oszillationen mit unregelmäßigen Schwingungsformen auf Störungen der räumlichen Ausbreitung von Strukturumwandlungen zurückführen.

Mit der Auffindung der lateralen Strukturen ist auch eine Erklärung für die unterschiedlichen Zeitskalen der Oszillationen und der Einzelschritte der Adsorption, Desorption und Reaktion gefunden. Durch den Mechanismus einer fortschreitenden Reaktionsfront für die Strukturumwandlung der Oberfläche findet die Umwandlung nur in demjenigen Teil der Oberfläche statt, der gerade von der Reaktionsfront erfaßt wird. Der Gesamtvorgang der Strukturumwandlung der Oberfläche verläuft dadurch wesentlich langsamer als es bei einer gleichzeitig an allen Punkten der Oberfläche einsetzenden Strukturumwandlung der Fall wäre.
Dieselben Ursachen sind vermutlich auch für die Differenz der Zeitskalen verantwortlich, die in der Messung der Kinetik des $\Delta\varphi$-Abfalles in 4.4.2.2 und in der Erklärung des entsprechenden Vorganges über die Existenz einer 1 x 1-Zwischenstufe zutage traten.

In der Diskussion der Korrelation zwischen den LEED- und $\Delta\varphi$-Meßkurven der Oszillationen von Abb. 4.7 war unverstanden geblieben, warum sich die Abnahme der Sauerstoffkonzentration nicht in einer

Zunahme der c(2 x 2)-Intensität bemerkbar macht. Dieser Widerspruch löst sich, wenn man annimmt, daß CO_{ad} und O_{ad} in räumlich getrennten Gebieten auf der Oberfläche vorliegen, wobei der unterschiedlich große Oberflächenbereich, der mit LEED und $\Delta\varphi$ analysiert wird, dafür verantwortlich ist, daß sich mit beiden Methoden ein scheinbar unterschiedliches Bild der Oberflächenvorgänge ergibt.

Betrachtet man die in Abb. 4.45 dargestellte Strukturumwandlung der Oberfläche, so würde eine über den gesamten Oberflächenbereich integrierende Meßmethode eine kontinuierliche Änderung anzeigen, während eine die lokale Struktur erfassende Meßmethode abrupte Übergänge liefern würde. Setzt man für diese Meßmethoden $\Delta\varphi$ und LEED ein, besitzt man eine Erklärung für die unterschiedliche Charakteristik der Meßkurven von LEED und $\Delta\varphi$ in Abb. 4.7.

Um die Ausbreitung der Oszillationsphasen über die Oberfläche zu erklären, ist ein Mechanismus notwendig, der für eine Verbindung zwischen zwei räumlich getrennten Oberflächenelementen sorgt. Zwei einfache Möglichkeiten sind denkbar: einmal über die Diffusion eines mobilen Adsorbats und zum anderen über die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Strukturumwandlung der Oberfläche hex $\rightleftharpoons$ 1 x 1.

Im letzteren Fall würde die Ausbreitung einer Oszillationsphase über das Substratgitter erfolgen und wäre damit in starkem Maße abhängig von Gitterdefekten und Strukturstörungen. Da bisher von der Vorstellung ausgegangen wird, daß die Phasenumwandlung hex $\rightleftharpoons$ 1 x 1 sich nur in den Terrassenbezirken einer Pt(100)-Oberfläche vollzieht, würde die Ausbreitung einer solchen Strukturumwandlung schon durch eine Stufenstruktur der Oberfläche aufgehalten. Es wäre dann ein zweiter Mechanismus notwendig, der diese Gitterstörungen "überspringt".

Die Annahme einer lateralen Wechselwirkung über die Phasenumwandlung hex⟷1 x 1 führt auch dann zu Schwierigkeiten, wenn Oszillationen ohne den Phasenübergang hex⟷1 x 1 ablaufen, was bei bestimmten p, T-Bedingungen der Fall zu sein scheint (s. 4.6.4). Eine einfachere Möglichkeit, laterale Strukturen zu erklären geht über die Diffusion eines genügend mobilen Adsorbats. Von Sauerstoff ist bekannt, daß er eine hohe Aktivierungsbarriere für die Diffusion auf Platinoberflächen besitzt und erst oberhalb 450 K beweglich wird.

Im Gegensatz dazu ist die Beweglichkeit von CO sehr hoch, für das auf Pt(111) eine Aktivierungsenergie von 7 Kcal/mol für die Oberflächendiffusion bestimmt wurde /74/. Die Bindungsenergie von brückengebundenem und on-top-gebundenem CO auf Pt(100) unterscheiden sich um weniger als 2 Kcal/mol /13/, so daß chemisorbiertes CO durch den Wechsel des Bindungsplatzes über einen sehr effizienten Platzwechselmechanismus verfügt.

Bei Annahme eines ungerichteten Diffusionsprozesses berechnet sich die mittlere Diffusionsweglänge aus einer Sprunghäufigkeit Γ und einer Sprungdistanz a zu

$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = (\Gamma t)^{1/2} \cdot a.$$

Der Diffusionskoeffizient Γ ergibt sich aus dem Frequenzfaktor ν der Diffusion und der Aktivierungsbarriere E* der Diffusion mit

$$\Gamma = \nu \cdot \exp(-E^*/KT)$$

Eine grobe Abschätzung der Entfernung, die ein CO_{ad}-Teilchen in einer Sekunde bei T = 500 K auf einer Platin-Oberfläche zurückgelegt, läßt sich aus den obigen Beziehungen unter Annahme eines Frequenzfaktors von 10^{13} sec^{-1} und einer Aktivierungsenergie von 7 Kcal/mol treffen. Es ergeben sich Werte, die zwischen 10^{-1} und 10^{-2} mm liegen.

Hierbei wurde angenommen, daß die Diffusion ungerichtet erfolgt, was nicht der Fall ist, wenn energetische Wechselwirkungen des CO_{ad}-Teilchens mit seiner Umgebung hinzukommen; die Diffusion folgt in diesem Fall dem Potentialgradienten, der eine richtungsabhängige Größe ist. Bei Berücksichtigung der Zeitkonstanten der Oszillationen und einer Vergrößerung der Diffusionswegläge durch gerichtete Diffusionsprozesse kommt man zu einer Längenskala, die der der beobachteten makroskopischen Strukturen vergleichbar ist.

Es konnte gezeigt werden, daß bei Kopplung der Diffusion mit einer Reaktion die Diffusionsgeschwindigkeit eines beteiligten Stoffes unter bestimmten Voraussetzungen erhöht werden kann. J. Tilden /94/ untersuchte das ortsabhängige Verhalten einer einfachen autokatalytischen Reaktion

$$C + A \underset{K'}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} 2C,$$

die er mit der Diffusionsgleichung für den Autokatalysator C koppelte. Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit V der Front des gebildeten Autokatalysators C erhielt er für ein genügend großes t den Ausdruck

$$V = (4 \cdot K \cdot |A| \cdot t \cdot D)^{1/2}$$

D = Diffusionskonstante von C

Dieses Ergebnis zeigt, daß das Produkt einer autokatalytischen Reaktion sich mit viel größerer Geschwindigkeit ausbreiten kann, als es durch einfache Diffusion geschähe.

Mit der bereits in 4.4.2.1 diskutierten Gleichung

$$r \sim p_{O_2} \cdot s^{o}_{O_2} \cdot (1 - \Theta_o - 2\,\theta_{CO})^{n}$$

wurde demonstriert, daß die inhibierende Wirkung einer CO-Bedeckung auf die Sauerstoffadsorption zu einem autokatalytischen

Anstieg der Reaktionsrate führt, wenn die Oberflächenreaktion eine Abnahme der CO-Bedeckung bewirkt. Der Autokatalysator ist in diesem Fall gleich der Zahl der freien Adsorptionsplätze.
Durch Koppelung der Oberflächenreaktion mit der Diffusion von CO sollte sich also analog dem oben gegebenen Beispiel eine Reaktionsfront erzeugen lassen, in der die CO-Bedeckung durch die Ausbreitung einer autokatalytisch sich verhaltenden Reaktion abgebaut wird.

Betrachtet man mittels der obigen Gleichung den umgekehrten Fall, daß die Reaktionsrate sich durch den Aufbau einer CO-Bedeckung verringert, so erhält man auch hier eine autokatalytische Rückkoppelung, wenn die Abnahme der Reaktionsrate zu einer Zunahme der CO-Bedeckung führt. Der Autokatalysator ist nun die CO-Bedeckung, deren Aufbau in einem Prozeß mit autokatalytischer Wirkung abläuft.

Aus der inhibierenden Wirkung der CO-Adsorption lassen sich also zwei autokatalytisch verlaufende Vorgänge konstruieren, in denen einmal die CO-Schicht entfernt wird und einmal eine CO-Schicht erzeugt wird. Man kann erwarten, daß sich durch Kopplung der kinetischen Gleichungen dieser Vorgänge mit der CO-Diffusion unter geeigneten Randbedingungen eine Ausbreitung bzw. eine Verringerung einer CO-Schicht beschreiben läßt, die analog zu dem in den Experimenten gefundenen Verhalten der c(2 x 2)-Struktur erfolgt.

Um zu beweisen, daß eine solche Beschreibung korrekt ist, muß im einzelnen gezeigt werden, daß die experimentell beobachteten Veränderungen sich tatsächlich sowohl qualitativ wie auch quantitativ aus einem entsprechend formulierten Reaktions-Diffusions-Gleichungs-System reproduzieren lassen.

Die in den Scanning-LEED-Messungen aufgefundenen räumlich-zeitlichen Strukturen der Oszillationen zeigen ein geordnetes Zusammen-

wirken verschiedener Reaktionsabläufe, das unter dem Begriff "Selbstorganisation der Materie" Eingang in ein Gebiet gefunden hat, das unter dem Namen Synergetik bekannt geworden ist.

Der Begriff "Synergetik" wurde von H. Haken geprägt /3/, der "selbstorganisierendes Verhalten" in unterschiedlichen Gebieten wie chemischen Reaktionen, Flüssigkeitsdynamik, Lasertheorie bis hin zu Systemen der Ökologie und Soziologie unter gemeinsamen Gesichtspunkten und Konzepten zu verstehen versucht.
Die Entstehung räumlicher, zeitlicher oder funktionaler Strukturen wird dabei aus dem Zusammenwirken stochastischer und deterministischer Prozesse-Zufall und Notwendigkeit-erklärt.

Die Grundgedanken dieses Konzeptes gehen auf Prigogine zurück, der das Ordnungsverhalten und die Thermodynamik von Nicht-Gleichgewichtssystemen formulierte und dafür mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurde /4, 5/.
Die Ergebnisse, die bei den Messungen der kinetischen Oszillationen erhalten wurden, demonstrieren, daß die erwähnten Prinzipien der Selbstorganisation auch in der heterogenen Katalyse wirksam sind. Es liegt nahe zu vermuten, daß auch bei zahlreichen anderen heterogen katalysierten Reaktionen räumlich-strukturierte Oszillationen ablaufen und in Zukunft auch gefunden werden.

4.8 Ein einfaches Modell der Oszillationen

4.8.1 Einleitung

Bei der Analyse des oszillatorischen Ablaufes der Belousov-Zhabotinski-Reaktion wurden, nachdem der komplizierte Chemismus dieser Reaktion genügend aufgeklärt worden war, vereinfachte mathematische Modellsysteme aufgestellt, die nach ihren Ursprungsorten "Brüsselator" und "Oregonator" genannt wurden. Aus den kinetischen Gleichungen dieser Modellsysteme wurden die stationären Zustände ermittelt und durch Anwendung mathematischer Werkzeuge wie lineare Stabilitätsanalyse, Bifurkationstheorie usw. konnte gezeigt werden, daß um die instabilen stationären Zustände herum periodische Lösungen möglich sind, die als Oszillationen in Erscheinung treten. Diese periodischen Lösungen treten als Lösungen eines nicht-linearen Differentialgleichungssystems auf und werden als Grenzzyklen bezeichnet. Ein bekanntes Beispiel eines nicht-linearen Gleichungssystems, das oszillierende Lösungen liefert, sind die sogenannten Lottka-Volterra-Gleichungen, die die Populationen zweier Tierarten beschreiben, die zueinander in einer Räuber-Beute-Beziehung stehen.

Die mathematischen Hilfsmittel und Theorien zur Behandlung nicht-linearer Differentialgleichungssysteme sind soweit entwickelt, daß genaue Kriterien für die Existenz von stabilen, instabilen und periodisch instabilen Lösungen vorhanden sind und die entsprechenden Lösungen durch ihr Stabilitätsverhalten im Phasenraum klassifiziert werden können /3-5/.

Geht man auf die Situation der kinetischen Oszillationen auf Pt(100) zurück, so lassen sich all diese mathematischen Theorien noch nicht anwenden, weil die kinetischen Gleichungen nicht bekannt sind. Es wurden in der Literatur zahlreiche Versuche unternommenen, Oszillationen in der heterogenen Katalyse durch Modellsysteme zu beschreiben /7, 8, 19, 27/, diese enthalten jedoch zum Teil willkürlich erscheinende Annahmen, und in keinem Fall wurde gezeigt, daß das mikroskopische Geschehen auch tatsächlich dem angenommenen Reaktionsverlauf entspricht.

Die bisherigen Messungen der kinetischen Oszillationen auf Pt(100) haben gezeigt, daß der Gesamtablauf in viele komplex zusammenhängende Vorgänge zerfällt, die sicher nicht mit einfachen kinetischen Gleichungen richtig beschrieben werden. Der Versuch einer quantitativen Analyse zum jetzigen Zeitpunkt erscheint daher verfrüht. Dem räumlich-zeitlichen Ablauf entsprechend müßten die kinetischen Gleichungen ortsabhängig über ein Reaktions-Diffusions-Gleichungssystem formuliert werden. Ein Versuch diese Gleichungen für die Oszillationen zu formulieren wurde gemacht und ist im Anhang dargestellt.
Der Versuch einer qualitativen Diskussion des oszillatorischen Ablaufes wird im nächsten Abschnitt präsentiert.

4.8.2 Diskussion eines möglichen Oszillationsmechanismus

Die Korrelation der LEED- und $\Delta\varphi$-Meßkurven der Oszillationen mit 300mV Amplitude wurde bereits in 4.3 diskutiert mit zunächst unbefriedigendem Ergebnis. Hierbei war die räumliche Struktur des Oszillationsablaufes unberücksichtigt geblieben, die nun miteinbezogen werden soll.
Ein in den bisherigen Messungen nichtgeklärter Punkt war die Sauerstoffverteilung in den verschiedenen Oszillationsphasen gewesen. Es ist den bisherigen Ergebnissen zu entnehmen, daß sich der Sauerstoff mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Oberflächenphase mit der hex-Struktur befindet, in der er mit einer unbekannten Verteilung zwischen den hex-Inseln angeordnet sein muß. Für die Diskussion eines Oszillationsmechanismus wurden bestimmte Annahmen über die Verteilung von Sauerstoff und CO auf der Oberfläche gemacht, für die eine Anzahl von Argumenten sprechen, die aber noch nicht durch Messungen bewiesen sind. Das nachfolgend angegebene Modell der Oszillationen ist deshalb zum Teil hypothetischer Natur.

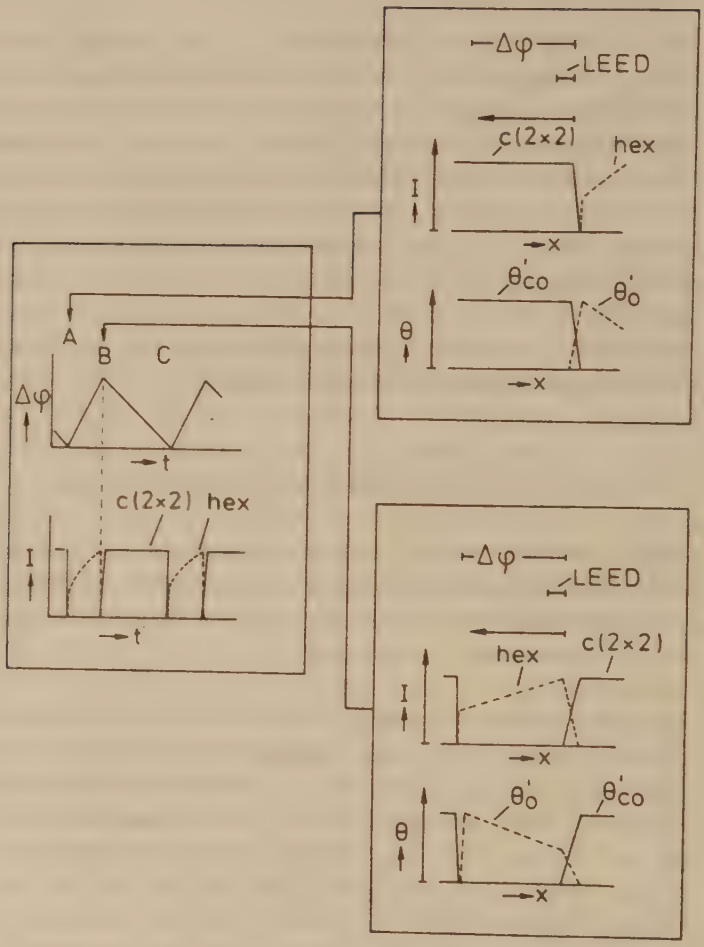


Abb. 4.51 Erklärung der Korrelation LEED - φ bei den Oszillationen über das Schema einer Phasentrennung von O_{ad} und CO_{ad}.

In Abb. 4.51 sind schematisch die LEED- und $\Delta\varphi$ -Oszillationen von Abb. 4.7 wiedergegeben. Zu zwei Phasen der Oszillationen wurden die entsprechenden Oberflächenstrukturen dargestellt, die die Korrelation der LEED- und $\Delta\varphi$ -Meßkurven über die räumlich-zeitliche Organisation der Oszillationen verdeutlichen sollen. Dazu mußten bestimmte Annahmen über die Verteilung der reagierenden Spezies auf der Oberfläche gemacht werden, aus denen sich der Verlauf der Austrittsarbeit ergibt.

Es wurde eine Phasentrennung zwischen CO_{ad} und O_{ad} angenommen, in der CO_{ad} auf das Gebiet der c(2 x 2)-Struktur und O_{ad} auf das Gebiet der hex-Phase verteilt wird. Im Gebiet der hex Phase sollen Inseln von chemisorbierten Sauerstoff mit Inseln der adsorbatfreien hex-Struktur in einer nicht näher definierten Verteilung koexistieren, wobei die Oberfläche in diesem Gebiet entweder als hex-Phase oder als sauerstoffbedeckte Phase vorliegen soll.

Im gesamten Oberflächenbereich sollen sich die lokalen Bedeckungsgrade θ' der verschiedenen Oberflächenstrukturen über

$$\theta'_O + \theta'_{CO} + \theta'_{hex} = 1$$

zusammensetzen.
Die unterschiedlich großen Oberflächenbereiche, die mit LEED und $\Delta\varphi$ analysiert werden, sind in Abb. 4.51 schematisch gekennzeichnet.

Im Ausgangspunkt A soll die Oberfläche mit CO_{ad} in einer c(2 x 2)-Struktur bedeckt sein. Die Austrittsarbeit befindet sich im Minimum, das LEED-Bild weist die Reflexe der c(2 x 2)-Struktur auf.

Es wird vorausgesetzt, daß die p, T-Bedingungen so liegen, daß eine CO-bedeckte Oberfläche ohne den stabilisierenden Einfluß von koadsorbiertem Sauerstoff die O_2-Adsorption nicht zu inhibie-

ren vermag. Der Mechanismus der Stabilisierung der CO-Phase durch O_{ad} wurde in 4.5.4 über die Erhöhung der Dichte der CO-Phase durch repulsive Wechselwirkungen zwischen CO_{ad} und O_{ad} erklärt. Da im Minimum der Austrittsarbeit der stabilisierende Einfluß einer Sauerstoffbedeckung fehlt, setzt an einem bestimmten Punkt der Oberfläche die Adsorption von Sauerstoff ein und löst die c(2 x 2)-Struktur durch eine, in Abb. 4.51 eingezeichnete, von rechts nach links fortschreitende Reaktionsfront auf.
Auf der intermediär gebildeten, nahezu adsorbatfreien 1 x 1-Struktur adsorbiert Sauerstoff. Es bildet sich hinter der Reaktionsfront eine große Sauerstoffbedeckung gleichzeitig mit der hex-Phase aus. Die Austrittsarbeit wie die hex-Intensität steigen an bis der Punkt B erreicht ist.
Im Punkt B liegt fast die gesamte Oberfläche entweder als hex-Phase oder mit einer Sauerstoffbedeckung vor. Es wird ein abnehmender Verlauf der Sauerstoffkonzentration angenommen, die mit zunehmender Entfernung von der Reaktionsfront absinkt; zu dieser Abnahme korrespondiert eine gleich starke Zunahme der hex-Intensität. Die Ursachen, die zu diesem Verlauf der O_{ad}-Konzentration führen, werden weiter unten erläutert werden.

Es wurde in 4.4 gezeigt, daß als Voraussetzung zur Erzeugung von Oszillationen, die p_{CO}, T-Bedingungen so liegen müssen, daß eine freie hex-Phase durch CO-Adsorption in eine c(2 x 2)-Struktur verwandelt wird. Das Auftreten einer freien hex-Phase in den Oszillationen wurde darauf zurückgeführt, daß die Reaktion mit chemisorbiertem Sauerstoff die CO-Konzentration auf der hex-Phase unterhalb des kritischen Bedeckungsgrades hält, der für die Phasentransformation nötig ist.

Mit abnehmender O_{ad}-Konzentration und steigendem Anteil der hex-Phase wird eine Punkt erreicht werden, an dem die Oberflächenreaktion die CO_{ad}-Konzentration nicht mehr unterhalb eines kritischen Wertes halten kann und die hex-Phase in die c(2 x 2)-Struktur

verwandelt wird. Die hex/O_{ad}-Phase wird an diesem Punkt aufgelöst durch das Fortschreiten einer c(2 x 2)-Front. Die Austrittsarbeit sinkt in diesem Abschnitt der Oszillationen kontinuierlich ab, weil chemisorbierter Sauerstoff durch eine c(2 x 2)-Struktur verdrängt wird. Die LEED-Intensität der c(2 x 2)-Struktur bleibt konstant bis zum Erreichen des Punktes C. An diesem Punkt ist die Ausgangssituation wiederhergestellt, und eine volle Oszillationsperiode wurde durchlaufen.

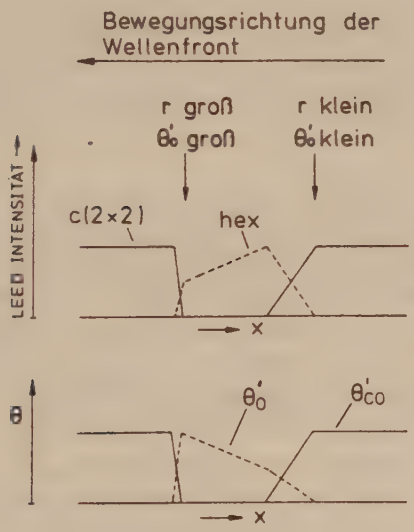


Abb. 4.52 Schema zur Erklärung der Positionsveränderung der hex/O_{ad}-Phase in den Oszillationen.

In Abb. 4.52 ist nochmals eine bestimmte Phasenlage der Oszillationen mit der entsprechenden Strukturverteilung der Oberfläche

gezeichnet. Die O_{ad}/hex-Phase befindet sich in einer c(2 x 2)-Umgebung mit CO_{ad}. Die Verteilung der Sauerstoffkonzentration innerhalb der O_{ad}/hex-Phase weist einen abflachenden Verlauf auf mit einer hex-Phase, deren Intensität entsprechend der sinkenden Sauerstoffkonzentration zunimmt.
Setzt man die Reaktionsgeschwindigkeit r der LH-Reaktion mit einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung

$$r \sim |O_{ad}| \cdot |CO_{ad}| = \theta_o \cdot \theta_{co}$$

an, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit am sauerstoffreichen Ende der O_{ad}/hex-Phase groß, am sauerstoffarmen Ende dieser Phase dagegen klein. Als Konsequenz wird in sehr unterschiedlichem Maße an den beiden Phasengrenzflächen der O_{ad}/hex-Phase die Konzentration von CO_{ad} verringert.

Nimmt man die CO-Adsorption mit in die CO_{ad}-Bilanz, so können sich am linken und rechten Ende der O_{ad}/hex-Phase unterschiedliche Wirkungen ergeben. Am sauerstoffreichen Ende wird die c(2 x 2)-Struktur abgebaut und die O_{ad}/hex-Phase breitet sich aus, während am sauerstoffarmen Ende der O_{ad}/hex-Phase die CO-Adsorption überwiegt und die c(2 x 2)-Struktur die O_{ad} /hex-Phase verdrängt. Addiert man diese Vorgänge, so erhält man eine von links nach rechts fortschreitende "Welle" der O_{ad}/hex-Phase, die ihre Position verändert und sich über die Oberfläche bewegt.
Dieses Schema sollte die in den LEED-Scan-Messungen beobachtete Fortpflanzung einer Strukturumwandlung erklären.

Aus der in Abb. 4.52 dargestellten ungleichmäßigen Verteilung des Sauerstoffs in der O_{ad}/hex-Phase folgt eine gerichtete Diffusion von CO entlang dem Potentialgradienten, wenn man annimmt, daß die repulsive Wechselwirkung zwischen CO_{ad} und O_{ad} proportional der O_{ad}-Konzentration ist. CO, das aus der Gasphase auf den sauerstoffbedeckten Teil der Oberfläche auftrifft, wird dann in

Richtung der kleineren Sauerstoffkonzentration diffundieren, wobei als Konkurrenzvorgänge Desorption und die LH-Reaktion auftreten können. Der Einfluß von Transportvorgängen wird dabei vom Verhältnis der verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten dieser Vorgänge abhängen.

Nimmt man an, daß die CO-Diffusion schnell ist gegenüber der Desorption und LH-Reaktion, so wird chemisorbiertes CO in der O_{ad}/hex-Phase in Richtung der niedrigeren Sauerstoffkonzentration diffundieren und dort die CO_{ad} -Konzentration erhöhen. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Teil erhöht und die Sauerstoffkonzentration nimmt in erhöhtem Maße ab. Damit erhöht man den Gradienten der Sauerstoffkonzentration; die CO-Diffusion, die diesem folgt, wird verstärkt in das Gebiet mit niedriger O_{ad}-Konzentration erfolgen und es ergibt sich ein positiver Rückkopplungseffekt.
Dies erklärt den keilförmigen Verlauf der Sauerstoffkonzentration in Abb. 4.52 aus dem Einfluß von Diffusionsprozessen der CO - Teilchen, die dorthin wandern, wo die Sauerstoffkonzentration am geringsten ist.

Die Rolle des Phasenüberganges 1 x 1 ⟶ hex wurde in der bisher geführten Diskussion noch übergangen und soll nun berücksichtigt werden.
Werden in der O_{ad}/hex-Phase Adsorptionsplätze durch die LH-Reaktion von O_{ad} mit CO_{ad} frei, so können diese entweder mit adsorbierendem Sauerstoff aufgefüllt werden oder sie wandeln sich um in die hex-Phase und vergrößern deren Oberflächenanteil. Da der Haftkoeffizient von Sauerstoff auf der hex-Phase sehr klein ist, zwischen 10^{-3} und 10^{-4}, können Oberflächenplätze, die einmal als hex-Phase vorliegen, nicht wieder mit Sauerstoff besetzt werden. Da durch die Oberflächenreaktion fortlaufend freie Adsorptionsplätze gebildet werden, die den Anteil der hex-Phase erhöhen, wird nach und nach die gesamte Sauerstoffphase irreversibel in die hex-Phase verwandelt, wobei sich irreversibel auf die Möglichkeit der Phasenumwandlung hex ⟶ 1 x 1 durch Sauerstoffadsorption

bezieht.
Die Rückverwandlung der hex-Phase in die 1 x 1-Struktur tritt durch CO-Adsorption ein, die damit die Weiterführung des oszillatorischen Kreislaufes ermöglicht.

Gegenüber dem ursprünglich vorgeschlagenen Mechanismus, der eine Strukturumwandlung der Oberfläche in zwei Stufen von der freien hex-Phase zur CO-bedeckten 1 x 1-Phase und umgekehrt vorsah, tritt nun als weitere Oberflächenstruktur die sauerstoffbedeckte 1 x 1-Oberfläche hinzu. Die Abfolge der Strukturumwandlung geschieht dann in der Reihenfolge:

$$\text{hex-Phase} \rightarrow 1 \times 1, CO_{ad} \rightarrow 1 \times 1, O_{ad} \rightarrow \text{hex-Phase}.$$

Der Phasenübergang destabilisiert, wie oben gezeigt wurde, eine sauerstoffbedeckte Oberfläche und ist dadurch verantwortlich für den Umkehrpunkt der Oszillationen im $\Delta\varphi$-Maximum.
Darüberhinaus kommt ihm, da er mit kritischen Bedeckungsgraden und damit scharfen Strukturübergängen verbunden ist, so etwas wie die Rolle eines Koordinators in den Oszillationen zu, der dafür sorgt, daß unterschiedlich schnell ablaufende Oberflächenvorgänge an bestimmten Punkten, durch das Wirksamwerden kritischer Bedingungen wieder in einen synchronen Verlauf gezwungen werden.

In Zusammenhang mit der Diskussion der Rolle des Phasenüberganges müssen die in 4.6 dargestellten Oszillationen ohne einen hex-Anteil angeführt werden, die bis zu 100 K unterhalb der Phasenübergangstemperatur auftreten. In diesen mit einer großen $\Delta\varphi$-Amplitude verbundenen Oszillationen zeigte das LEED-Bild eine schwach ausgeprägte Fernordnung ohne Anzeichen einer hex-Phase. Diese experimentellen Tatsachen sprechen dagegen, daß der Phasenübergang 1 x 1 ⟷ hex eine notwendige Bedingung für das Auftreten von Oszillationen darstellt.

Kinetische Oszillationen der CO-Oxydation wurden außer auf Pt(100) auch auf Pt(111)s und polykristallinen Platinoberflächen gefunden.

Auf Pt(111) konnte die Amplitude der $\Delta\varphi$-Oszillationen mit der Stufendichte korreliert werden /2/. Neueste Messungen auf einer 'ungestuften' Pt(111)-Oberfläche konnten keine kinetische Oszillationen nachweisen /93/.
Die Oszillationen auf Pt(111) sind damit mit großer Sicherheit auf vorhandene Defektstrukturen, d.h. Stufen, zurückzuführen. Die Verknüpfung mit einem dem Phasenübergang hex$\rightleftharpoons$1 x 1 auf Pt(100) entsprechenden Verhalten ist denkbar über eine Umorientierung der in |100|-Richtung orientierten Stufen unter dem Einfluß von CO, wobei dieser "Phasenübergang", auf Grund der nur in einer Richtung auftretenden Wechselwirkungen, kein kritisches Verhalten zeigen darf.
Auf polykristallinen Platinoberflächen sind - abhängig von der Vorbehandlung - neben Pt(111) auch andere Oberflächenorientierungen und in großer Anzahl Stufen vertreten, so daß adsorbat-induzierte Phasenübergänge auch dort wirksam sein werden. Gegen eine Rückführung der Oszillationen auf den Mechanismus eines Phasenüberganges gibt es am Beispiel der Oszillationen auf Pt(111)s zwei Einwände:

1) Eine Umorientierung der in |100|-Richtung liegenden Stufen unter dem Einfluß eines Adsorbats ist bisher rein hypothetisch.

2) Auf Pt(100) konnte der Phasenübergang hex$\rightleftharpoons$1 x 1 über die Veränderung des Haftkoeffizienten für Sauerstoff und die unterschiedliche Adsorptionsenergie von CO in einen direkten Zusammenhang mit dem mechanistischen Ablauf der Oszillationen gebracht werden. Auf Pt(111)s fehlt dieser Zusammenhang der Stufenumorientierung mit dem Mechanismus der Oszillationen bis jetzt.

Die Frage nach der Rolle eines Phasenüberganges bei den auf Pt(111)s und Pt_{poly} gefundenen Oszillationen bleibt offen.

Es scheint an dieser Stelle sinnvoll zu sein, die Konsequenzen für den Mechanismus der Oszillationen in Betracht zu ziehen, die sich aus einem Wegfall des Phasenüberganges ergeben würden. Man kommt zu einem hyothetischen Ablauf, der sich am besten an Hand des in Abb. 4.52 gezeigten Schemas darstellen läßt.

Läßt man die repulsiven Wechselwirkungen zwischen CO_{ad} und O_{ad} sowie die Inhibierung der Sauerstoffadsorption bestehen, so ist eine Tendenz zur Phasentrennung gegeben, die zu der in Abb. 4.52 dargestellten Verteilung von CO_{ad} und O_{ad} führen kann, wobei der Anteil der hex-Phase durch O_{ad} zu ersetzen ist.

Geht man von der Ausgangssituation einer Sauerstoffphase aus, deren O_{ad}-Konzentration im gesamten Bereich dieser Phase gleichmäßig hoch sein soll und läßt man nun an einer bestimmten Stelle eine Verringerung der O_{ad}-Konzentration durch eine Störung zu, so wird CO_{ad} auf Grund der kleineren repulsiven Wechselwirkung mit O_{ad} bevorzugt zu dieser Stelle diffundieren, dort reagieren und auf diese Weise den Gradienten der O_{ad}-Konzentration erhöhen.

Man kommt zu dem bereits beschriebenen Rückkopplungsverhalten der Oberflächenreaktion, das eine ungleichmäßige Sauerstoffverteilung wie es in Abb. 4.52 dargestellt ist herbeiführen kann. Damit wäre ebenfalls eine instabile, ihre Position verändernde Sauerstoffphase erzeugt mit einer räumlich getrennten c(2 x 2)-Struktur, deren Bildung und Zerfall mit den gleichen Argumenten begründet werden können, die auch in der Diskussion des Mechanismus der Oszillationen Verwendung fanden. Es entstehen Oszillationen auch ohne das Eingreifen des Phasenüberganges, wobei hier implizit sehr viele Annahmen über den Ablauf von Oberflächenvorgängen gemacht wurden, deren Richtigkeit nicht gesichert ist.

In der bisherigen Erörterung trat die Verbindung von periodischen Strukturänderungen der Oberfläche zu Umsatzoszillationen noch nicht zu Tage. Eingangs ausgeführt wurde die Ratenmultiplizität

des LH-Mechanismus, dessen beide Lösungen, die mit einer hohen und einer niedrigen CO-Bedeckung der Oberfläche verbunden sind, das Auftreten einer Hysterese der CO_2-Rate in Abhängigkeit von p_{CO} erklärten.

Überträgt man die Abhängigkeit der CO_2-Rate von der CO-Bedeckung auf die Situation der Oszillationen, so ist im Minimum der Austrittsarbeit, in dem die Oberfläche mit einer c(2 x 2)-Struktur bedeckt ist, die CO_2-Rate minimal und im Maximum der Austrittsarbeit, wenn die CO-Bedeckung abgebaut ist, ist die CO_2-Rate maximal. Dies entspricht dem von J. Rüstig gefundenen Zusammenhang zwischen der Höhe der Austrittsarbeit und der CO_2-Rate, der in Abb. 4.2 wiedergegeben ist /1,2/.

Für die Erzeugung von Oszillationen sind bestimmte Randbedingungen nötig, die sich aus dem Mechanismus der Oszillationen ergeben.

Ein notwendiger Zwischenschritt des Mechanismus war die Rückverwandlung der entstehenden hex-Phase durch CO-Adsorption. Damit ist die p_{CO}, T-Randbedingung durch den Phasenübergang hex $\rightarrow$ 1x1 festgelegt.
Eine zweite Randbedingung ergibt sich aus der inhibierenden Wirkung einer CO-Bedeckung auf die Sauerstoffadsorption. Die Oberflächentemperatur und das Verhältnis p_{O2}/p_{CO} müssen so gewählt werden, daß die CO-Bedeckung in der Nähe eines kritischen Bedeckungsgrades liegt bei dessen Unter- bzw. Überschreiten die inhibierende Wirkung der CO-Adschicht aufgehoben bzw. wirksam wird.

4.8.3 Zusammenfassung

Trotz des komplexen Erscheinungsbildes der kinetischen Oszillationen auf Pt(100), das noch nicht den eindeutigen experimentellen

Beweis einer oszillatorischen Mechanismus gestattete, läßt sich ein plausibles Bild der Oberflächenvorgänge unter Zuhilfenahme weniger, bereits bekannter Tatsachen der katalytischen CO-Oxydation entwerfen. Es sind dies im einzelnen:

1) das Vorliegen eines LH-Mechanismus in der katalytischen CO-Oxydation
2) die Inhibierung der Sauerstoffadsorption durch chemisorbiertes CO
3) die repulsive Wechselwirkung zwischen CO_{ad} und O_{ad}
4) das spezielle Verhalten der Pt(100)-Oberfläche im adsorbatfreien Zustand eine rekonstruierte Oberfläche mit unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften auszubilden.

Die Wechselwirkungen 2) und 3) sind für die Phasentrennung von CO_{ad} und O_{ad} auf der Oberfläche verantwortlich, die in den lateral aufgelösten LEED-Messungen sichtbar wurde. Der Zusammenhang zwischen den Veränderungen der Reflexintensitäten und der Austrittsarbeit der Oszillationen konnte über eine makroskopisch beobachtbare Phasentrennung, deren Einzelphasen instabil sind, erklärt werden.

Die beobachteten Umsatzoszillationen sind auf Veränderungen des CO-Bedeckungsgrades der Oberfläche zurückzuführen. Die Strukturänderung der Oberfläche schafft damit Übergänge zwischen Oberflächenzustände, die den beiden stationären Lösungen des LH-Mechanismus entsprechen.

Nach dem augenblicklichen Erkenntnisstand läßt sich noch nicht entscheiden, ob die Bedingungen 1 - 3 zur Erzeugung eines ozsillatorischen Mechanismus genügen, oder ob die Bedingung des Phasenüberganges hinzutreten muß. Hierzu sind weitere experimentelle Untersuchungen notwendig und geplant.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht unter Anwendung oberflächensensitiver Methoden wie LEED und der Messung der Austrittsarbeit Einblick in das Oberflächengeschehen bei den isothermen kinetischen Oszillationen der katalytischen CO-Oxydation zu bekommen. Als geeignetes Modellsystem für die Erzeugung von Oszillationen wurde die Pt(100)-Oberfläche gewählt. Die Änderung der Oberflächenstruktur, die als wesentliche Ursache für das Auftreten von Oszillationen angesehen wurde, läßt sich bei dieser Oberfläche direkt über das LEED-Beugungsbild verfolgen.

Um die Einzelschritte des oszillatorischen Mechanismuses charakterisieren zu können, wurden zuerst die Adsorptionseigenschaften von Sauerstoff auf Pt(100) und die Oberflächenreaktion zwischen chemisorbierten Sauerstoff und CO untersucht.

Für das Adsorptionssystems Pt(100)/O_2 konnte die Energetik und der Mechanismus des durch Sauerstoffadsorption induzierten Phasenüberganges hex $\rightleftharpoons$ 1 x 1 aufgeklärt werden, der wie im analogen System Pt(100)/CO durch unterschiedliche Adsorptionseigenschaften der hex- und 1 x 1-Phase der Pt(100)-Oberfläche bedingt ist. Untersuchungen der Adsorptionskinetik von Sauerstoff auf der Pt(100)-hex-Oberfläche zeigten den bestimmenden Einfluß der Defektkonzentration der Oberfläche und eines Phasenüberganges in der chemisorbierten Sauerstoffschicht auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffadsorption. Über Titrationsmessungen der sauerstoffbedeckten Pt(100)-Oberfläche mit CO wurde die Kinetik der instationären katalytischen CO-Oxydation studiert. Dabei konnten mit Hilfe der Messung der LEED-Reflexintensitäten und Profile mechanistische Details der Oberflächenreaktion erfaßt werden, die mit anderen Analysenmethoden bislang nicht zugänglich waren.

Isotherme kinetische Oszillationen der CO-Oxydation auf Pt(100) wurden im 10^{-4}- und 10^{-5}-Torr-Bereich mit 300 mV $\Delta\varphi$-Amplitude erzeugt und über die Messung der Austrittsarbeit und LEED-Reflexintensitäten untersucht. Von großem Nutzen war hierbei ein com-

putergesteuertes Video-LEED-System, das es gestattet, die Intensitäten und Profile von LEED-Reflexen in sehr kurzen Meßzeiten zu erfassen und datenmäßig weiterzuverarbeiten.

LEED-Messungen, die während der Oszillationen ausgeführt wurden, zeigten periodische Änderungen der Oberflächenstruktur. Insbesondere konnte bewiesen werden, daß die kinetischen Oszillationen auf Pt(100) zusammen mit dem Phasenübergang hex ⟷ 1 x 1 des Substratgitters auftreten, wofür es bis dahin nur indirekte Hinweise gegeben hatte.

LEED und $\Delta\varphi$-Untersuchungen zeigten weiter, daß mit den Oszillationen sehr starke Änderungen des Oberflächenbedeckung an Sauerstoff und CO verbunden sind, deren Abhängigkeit von den Partialdrücken der beteiligten Gase und der Oberflächentemperatur im Verlaufe weiterer Messungen systematisch untersucht wurde.

Weitere Einblicke in das Oberflächengeschehen bei den kinetischen Oszillationen ergaben sich aus der Anwendung lateral auflösender Methoden wie Scanning Auger und einem LEED-Scan-Verfahren, das hierfür neu entwickelt wurde. Es wurden laterale Strukturen von makroskopischen Dimensionen gefunden, in denen die bislang zeitlich nacheinander auftretenden Strukturen räumlich nebeneinander vorlagen. Damit ergab sich ein Bild der Oszillationen als eines räumlich-zeitlich organisierten Reaktionsablaufes, dessen lateraler Organisationsbereich sich über die gesamte Pt(100)-Einkristalloberfläche erstreckte.

Die Frage nach dem Mechanismus, der für das Auftreten von Oszillationen verantwortlich ist, konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Es sind Ansätze sichtbar, die auf der Phasentrennung von O_{ad} und CO_{ad}, der Inhibierung der Sauerstoffadsorption durch CO und dem Phasenübergang des Substratgitters beruhen. Aus den experimentellen Beobachtungen zeichnet sich sehr stark ein entscheidender Einfluß der CO-Diffusion ab, ohne den die räumliche Selbstorgani-

sation der Oszillationen schwerlich zu erklären ist.

Es wurde versucht, unter Annahme einiger experimentell noch nicht erfaßter Tatsachen ein plausibles Bild der Oberflächenvorgänge zu entwerfen, das die bekannten Tatsachen der katalytischen CO-Oxydation berücksichtigt und die experimentellen Beobachtungen erklärt. Die Phasentrennung zwischen CO_{ad} und O_{ad} führt in diesem Modell zu instabilen Adsorbatbedeckungen, die Übergänge zwischen den beiden Zweigen des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus bewirken, die letztlich die Umsatzoszillationen herbeiführen.

Im Anhang wurde versucht, ein einfaches kinetisches Modell der Oszillationen aufzustellen. Aus der Simulation der Oberflächenvorgänge über Computer-Programme kann man sich weiteren Aufschluß über den Mechanismus der Oszillationen erhoffen.

6. Literaturverzeichnis

/1/ G. Ertl, P.R. Norton u. J. Rüstig, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 177.

/2/ J. Rüstig, Dissertation, München 1982.

/3/ H. Haken, Synergetik, Springer-Verlag, Berlin 1982.

/4/ G. Nicolis, I. Prigogine, Self-Organization in Nonequilibrium System, J. Wiley a. Sons, New York 1977.

/5/ P. Glansdorff u. I. Prigogine, Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, Wiley-Intenscience, New York 1971.

/6/ M. Sheintuch u. R.A. Schmitz, Catalysis Rev. Sci. Eng. 15 (1977) 107.

/7/ J.E. Turner, B.C. Sales u. M.B. Maple, Surf. Sci. 109 (1981) 591.

/8/ J.E. Turner, B.C. Sales u. M.B. Maple, Surf. Sci 103 (1981) 54.

/9/ G. Nicolis, J. Portnow, Chem.Rev. 73 (1973) 365.

/10/ J.J. Tyson, The Belousov-Zhabotinsky-Reaction, Springer-Verlag, Berlin 1976.

/11/ H.G. Lintz, T. Weisker u.W. Adlhoch, Surf. Sci. 103 (1981) 576.

/12/ R.J. Field u. R.M. Noyes, J. Chem. Phys. 60 (1974) 1877.

/13/ R.J. Behm, P.A. Thiel, P.R. Norton und G. Ertl, J. Chem. Phys. 78 (1983) I 7437, II 7448.

/14/ P.A. Thiel, R.J. Behm, P.R. Norton and G. Ertl, Surf.Sci. 121 (1982) L 553.

/15/ A. Golchet, J.M. White, J. Cat. 53 (1978) 266.

/16/ J.R. Creighton, F.H. Tseng, J.M. White, J.S. Turner, J. Chem. Phys. 85 (1981) 703.

/17/ V.I. Bykov, G.S. Yablonskii, V.I. Elokhin, Surf. Sci. 107 (1981) L334.

/18/ G. Eigenberger, Chem. Eng. Sci. 33 (1978) 1255.

/19/ C.G. Takoudis, L.D. Schmidt, R. Aris, Surf.Sci. 105 (1981) 325.

/20/ H. Suhl, Surf.Sci. 107 (1981) 88.

/21/ J.P. Dauchot, J. Van Cakenberghe, Japan J. Appl. Phys. Suppl.2, Pt.2, 533 (1974).

/22/ R.E. Lagos, B.C. Sales, H. Suhl, Surf.Sci. 82 (1979) 525.

/23/ W. Keil, E. Wicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84 (1980) 377.

/24/ D. Böcker, Diplomarbeit, Münster 1981.

/25/ s. Ref. /40/.

/26/ H.-G. Lintz, L. Riekert, W. Weber, Chem. Ing. Techn. 47 (1975) 103.

/27/ M.G. Slinko, M.M. Slinko, Catal. Rev. Sci. Eng. 17 (1978) 119.

/28/ J.M. Calo u. H.-C. Chang, Chem. Eng. Sci. 35 (1980) 264.

/29/ J.R. Gea und J.L. Ibañez, J. Chem. Phys. 75 (1981) 1538.

/30/ G. Ertl in Catalysis, Science and Technology, Bd. 4, Edit. J.R. Anderson und M. Boudart, Springer Verlag, Berlin 1983.

/31/ s. Ref. /75/.

/32/ H. Niehus u. G. Comsa, Surf. Sci. 102 (1981) L 14.

/33/ S. Siegel, H.R. Hoekstra u. B.S. Temi, J. Inorg. Nucl. Chem. 31 (1969) 3803.

/34/ J.C. Chaston, Platinum Metals Rev. 9 (1965) 51.

/35/ P. Heilmann, K. Heinz u. K. Müller, Surf. Sci 83.487 (1979).

/36/ M.A. Van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Bibérian, L.L. Kesmodel, I. Bartoš und G.A. Somorjai, Surf. Sci. 103 (1981) 218.

/37/ J.A. Davies, T.E. Jackman, D.P. Jackson und P.R. Norton, Surf. Sci. 109 (1981) 20.

/38/ M.A. Barteau, E.I. Ko and R.J. Madix, Surf. Sci. 102 (1981) 99.

/39/ P.R. Norton, K. Griffiths, T.E. Jackman, J.A. Davies und P.E. Bindner, zur Veröffentlichung an Surf.Sci. eingereicht (1983).

/40/ P.R. Norton, J.A. Davies, D.K. Creber, C. W. Sitter, T.E. Jackman, Surf. Sci. 108 (1981) 205.

/41/ G. Kneringer, F.P. Netzer, Surf.Sci. 49 (1975) 125.

/42/ G. Pirug, G. Brodén, H.P. Bonzel, Chem. Phys. Lett. 73 (1980) 306.

/43/ G. Ehrlich, J. Chem. Phys. 36 (1962) 1499.

/44/ K. Heinz, E. Lang, K. Strauss und K. Müller, Appl. Surf. Sci. 11/12 (1982) 611.

/45/ J.A. Davies, T.E. Jackman, D.P. Jackson und P.R. Norton, Surf. Sci. 109 (1981) 20.

/46/ T.E. Jackman, K. Griffiths, J.A. Davies und P.R. Norton, zur Veröffentlichung an J. Chem. Phys. eingereicht (1983).

/47/ H. Kuipers, Dissertation, Universität München 1980.

/48/ V. Penka, K. Christmann, F. Chehab, G. Ertl und R.J. Behm, zur Veröffentlichung eingereicht (1984).

/49/ T. Engel und G. Ertl, "Oxidation of Carbon Manoxide", in Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis, Bd. IV, Her. D.A. King und D.P. Woodruff, Elsevier, Amsterdam 1982.

/50/ C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers und J. Segner, J. Chem. Phys. 73 (1980) 5862.

/51/ M.A. Barteau, E.I. Ko und R.J. Madix, Surf. Sci. 104 (1981) 161.

/52/ J.L. Gland und E.B. Kollin, J.Chem. Phys. 78 (1983) 963.

/53/ H.P. Bonzel und R. Ku, Surf. Sci. 33 (1972) 91.

/54/ R.A. Shigeishi und D.A. King, Surf. Sci. 75 (1978) L 397.

/55/ R.J. Behm, P.A. Thiel, P.R. Norton und P.E. Bindner, eingereicht zur Veröffentlichung an Surf. Sci. (1983).

/56/ H. Conrad, G. Ertl und J. Küppers, Surf. Sci. 76 (1978) 323.

/57/ T. Engel und G. Ertl, J. Chem. Phys. 69 (1978) 1267.

/58/ E. Bechthold, Surf. Sci. 115 (1982) L 125.

/59/ P.R. Norton, D.K. Creber, J.W. Goodale, Proc. 4 th Intern. Conf. Solid Surfaces and 3rd Europ. Conf. Surface Science , Cannes (1980) 390.

/60/ s. Ref. /30/.

/61/ T. Matsushima, Surf. Sci. 79 (1979) 63.

/62/ T. Matsushima, J. Catal. 55 (1978) 337.

/63/ G.E. Thomas, W.H. Weinberg, J. Chem. Phys. 70 (1979) 954.

/64/ T.L. Brown, D.J. Davensberg, Inorg. Chem. 6 (1967) 971.

/65/ D.A. Mantell, S.B. Ryali, B.L. Halpern, G.L. Haller und J.B. Fenn, Chem. Phys. Lett. 81 (1981) 185.

/66/ S.L. Bernasek, S.R. Leone, Chem. Phys. Lett., im Druck befindlich.

/67/ C.A. Becker, J.P. Cowin, L. Wharton, D.J. Auerbach, J. Chem. Phys. 67 (1977) 3394.

/68/ R. Lewis und R. Gomer, Surf. Sci. 12 (1968) 157.

/69/ K. Heinz, E. Lang, K. Strauss u. K. Müller, Surf. Sci. 120 (1982) L 401.

/70/ G. Brodén, G. Pirug und H.P. Bonzel, Surf. Sci. 72 (1978) 45.

/71/ R. Sau u. J.B. Hudson, Surf. Sci. 95 (1980) 465.

/72/ H.P. Bonzel u. R. Ku, J. Vacuum Sci. Technol. 9 (1972) 663.

/73/ L.D. Roelofs u. P.J. Estrup, Surf. Sci. 125 (1983) 51.

/74/ B. Poelsma, S.T. de Zwart u. G. Comsa, Phys. Rev. Lett 49 (1982) 1731.

/75/ H. Hopster, H. Ibach, G. Comsa, J. Catalysis 46 (1977) 37.

/76/ G. Pirug, G. Brodén u. H.P. Bonzel, Proc. 7 th Intern. Vac. Congr., Wien 1977.

/77/ G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

/78/ J.B. Pendry, Low Energy Electron Diffration, Academic Press, New York 1974.

/79/ E. Lang, P. Heilmann, G. Hanke, K. Heinz und K. Müller, Appl. Phys. 19 (1979) 7.

/80/ P. Heilmann, E. Lang, K.Heinz und K. Müller, Appl. Phys. 9 (1976) 247.

/81/ Lord Kelvin, Phil. Mag. 46 (1892) 82.

/82/ N.D. Lang und W. Kohn, Phys. Rev. B 3, 1215 (1971).

/83/ J. Topping, Proc. Roy. Soc. (London) A 114, 67 (1927).

/84/ G. Ertl und D. Küppers, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 1017 (1971).

/85/ R.J. Behm, Dissertation, Universität München 1980.

/86/ G. Comsa, Surf. Sci. 81 (1979) 57.

/87/ R.L. Park, J.E. Houston und D.G. Schreiner,Rev. Sci. Instr. 42 (1971) 60.

/88/ M.G. Lagally und J.A. Martin, Rev. Sci. Instr. 54 (1983) 1273.

/89/ D.G. Welkie und M.G. Lagally, Appl. Surf. Sci. 3, (1979) 272.

/90/ E. A. Wood, J. Appl. Physics 35 (1964) 1306.

/91/ C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag, München 1973.

/92/ G.-C. Wang in "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", Her. D.A. King und D.P. Woodruff, Elsevier New York 1982.

/93/ P.R. Norton, P.E. Bindner, K. Griffiths, T.E. Jackman, J.A. Davies und J. Rüstig, zur Veröffentlichung eingereicht an Surf. Sci. (1983).

/94/ J. Tilden, J. Chem. Phys. 60 (1974) 3349.

/95/ H. Kuipers, Diplomarbeit, Universität München 1977.

/96/ W. Hösler, Dissertation, Universität München 1982.

/97/ W. Moritz, persönliche Mitteilung.

/98/ W, Ebeling, Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen, Teubner Verlagges., Leipzig 1976.

/99/ D.M. Collins, W.E. Spicer, Surf. Sci. 69 (1977) 85.

/100/E.A. Ivanov, G.A. Chumakov, M.G. Slinko, P.D. Bruns, D. Luss, Chem. Eng. Sci. 35 (1980) 795.

/101/B. Angelé, M. Jakubith, Chem. Ing. Techn. 47 (1975) 678.

/102/E. Lang, Dissertation, Universität Erlangen, 1981.

Anhang

Formulierung eines Reaktions-Diffusions-Gleichungs-Systems für die Kinetik der bei den Oszillationen stattfindenden Oberflächenvorgänge

Es wurden in der Literatur bereits mehrere Versuche unternommen, die bei der katalytischen CO-Oxydation auftretenden Oszillationen über die aus dem LH-Mechanismus abgeleiteten kinetischen Gleichungen mathematisch zu beschreiben /8, 19, 27, 29/. In diesen Analysen, in denen eine räumlich homogene Verteilung der Adsorbatkonzentration angenommen wurde, waren laterale Strukturen und die Rolle der Oberflächendiffusion unberücksichtigt geblieben.

Aus der experimentellen Beobachtung von lateralen Strukturen bei den Oszillationen auf Pt(100) folgt, daß eine korrekte Beschreibung der Kinetik die Ortsabhängigkeit der Oberflächenvorgänge und die Vorgänge der Oberflächendiffusion der Reaktanten beinhalten muß. Im folgenden wurde der Versuch gemacht, ein stark vereinfachtes Reaktions-Diffusions-Gleichungssystem für die bei den Oszillationen stattfindenden Oberflächenvorgänge aufzustellen, das aus dem LH-Mechanismus unter Berücksichtigung der Oberflächendiffusion abgeleitet wurde.

Für die Formulierung der entsprechenden Gleichungen wurde ein vereinfachtes Modell gewählt, in dem die orts- und zeitabhängige Variation der Konzentration von O_{ad} und CO_{ad} nur längs einer Koordinaten betrachtet wird.

$$u = |CO_{ad}| = f\ (x, t)$$

$$v = |O_{ad}| = f\ (x, f)$$

$$u + v \leq 1$$

Es werden Temperaturbedingungen vorausgesetzt, unter denen die Desorption von Sauerstoff vernachlässigbar ist. p_{CO}, T sind so gewählt, daß die Gleichgewichtskonzentration von reinem CO auf der Oberfläche gleich 0.5 ist.
Die Adsorbatkonzentration folgt aus der Bilanz von Adsorption, Diffusion, Desorption und Reaktion. Die Diffusion von Sauerstoff, die langsam im Vergleich zu der Diffusion von CO ist, wird vernachlässigt und ist in den Gleichungen nicht berücksichtigt.
Es ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$(1)\quad \frac{\partial u}{\partial t} = K_1 \frac{\partial^2 \mu_{CO}}{\partial x^2} - K_2 \cdot u \cdot v + K_3 \cdot p_{CO}\,(0.5-u)$$

$$(2)\quad \frac{\partial v}{\partial t} = - K_2 \cdot u \cdot v + p_{O_2} \cdot K_4\,(1-2u-5/3v)^n$$

$$n \geq 2$$

$$\mu_{CO} = f\,(u, v)$$

Die CO-Adsorption und Desorption, die als unbeeinflußt von der Sauerstoffkonzentration angenommen wird, ist in dem die Konstante K_3 enthaltenden Term zusammengefaßt. Der Ausdruck $K_2 \cdot u \cdot v$ beschreibt die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion, die damit proportional der lokalen CO- und Sauerstoffkonzentration ist.

Die Kinetik der Sauerstoffadsorption wird durch den Term mit K_4 beschrieben. Die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von den Adsorbatkonzentrationen wird durch den nach K_4 stehenden Klammerausdruck berücksichtigt. Es wird angenommen, daß eine perfekt ausgebildete c(2 x 2)-Struktur mit ϑ_{CO} = 0.5 die Sauerstoffadsorption vollständig inhibiert. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffadsorption wird gleichfalls Null, wenn die Sättigungskonzentration von Sauerstoff auf der Oberfläche erreicht wird, die auf Pt(100)

bei $\theta_O \sim 0.60$ liegt. Der Exponent n über dem Klammerausdruck ergibt sich aus der Vorstellung, daß ein O_2-Molekül zur erfolgreichen dissoziativen Chemisorption mindestens n benachbarte freie Adsorptionsplätze benötigt.

Bei der Beschreibung der Diffusion von CO muß man der Tatsache Rechnung tragen, daß die energetische Lage eines adsorbierten CO-Moleküls abhängig ist von seiner Wechselwirkung mit umgebenden Atomen bzw. Molekülen. Die Diffusion von CO folgt deshalb nicht dem Gradienten der CO-Konzentration, sondern dem des chemischen Potentials, das diese Wechselwirkungen berücksichtigt. Über die Abhängigkeit des chemischen Potentials von CO von den Konzentrationen von O_{ad} und CO_{ad} lassen sich bis jetzt nur qualitative Angaben machen. Bekannt ist die repulsive Wechselwirkung zwischen CO_{ad} und O_{ad}, die dazuführen wird, daß die Diffusion von CO von Gebieten mit hoher Sauerstoffkonzentration hin zu Gebieten mit niedriger Sauerstoffkonzentration erfolgt. Für Modellrechnungen wird man die entsprechenden Wechselwirkungsgrößen abschätzen müssen, wobei sich Anhaltspunkte aus der konzentrationsabhängigen Veränderung der Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion ergeben.

Nicht berücksichtigt in den obigen Gleichungen ist die hex-Phase der Oberfläche, die durch Einführung einer weiteren Variablen mit dem Anteil der hex-Struktur Eingang in die Gleichungen finden kann. Bildung und Zerfall der hex-Phase können dann durch ein weiteres Gleichungssystem dargestellt werden, in dem die für die Phasenumwandlung hex⟷1 x 1 maßgebenden kritischen Adsorbatkonzentrationen von O_{ad} und CO_{ad} die Bedingungen der Phasenumwandlung steuern. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hier darauf verzichtet entsprechende Änderungen in dem angegebenen Gleichungssystem zu berücksichtigen.

Die Wechselwirkungen zwischen CO_{ad} und O_{ad}, die in der in 4.8 geführten Diskussion für die Phasentrennung der Reaktionspartner

verantwortlich gemacht wurden, d.i. die Inhibierung der O_2-Adsorption durch CO_{ad}, die Diffusion von CO entlang den Potentialgradienten und die Oberflächenreaktion, sind in dem angegebenen Gleichungssystem enthalten. Eine weitere Anpassung an die Realsituation läßt sich durchführen, wenn man an Stelle der Konstanten K_2 der Oberflächenreaktion eine von den Adsorbatkonzentrationen abhängige Größe setzt, die die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion von den Adsorbatkonzentrationen berücksichtigt. Da diese mit steigender Adsorbatkonzentration abnimmt und die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion erhöht, kann man damit eine Verstärkung der Tendenz zur Phasentrennung erwarten.

Ob sich mit diesem einfachen Gleichungssystem die Oszillationen mit ihren räumlichen Strukturen in befriedigender Weise beschreiben lassen, ist am direktesten durch eine Computer-Simulation der durch die Differentialgleichungen bestimmten Oberflächenvorgänge zu beantworten.

Eine Reihe der in den Gleichungen vorkommenden Konstanten wurden aus experimentellen Daten bereits ermittelt, andere, die Konstante K_2 der LH-Reaktion und der Diffusionskoeffizient K_1 für CO, sind noch unbekannt. Aus Messungen der Verweilzeit von CO bis zur Reaktion mit O_{ad} auf Pt(111) /50/, die bei 440 K zwischen 10^{-3} und 10^{-4} sec beträgt, wird man schließen können, daß die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion bei Oszillationen im 10^{-4} Torr-Bereich und $T \sim 500$ K um mindestens zwei Größenordnungen größer ist als die Adsorptionsgeschwindigkeit von CO und O_2. Weitere unbekannte Größen wie K_1 und der Exponent n lassen sich, solange keine weiteren experimentellen Daten vorliegen, nur durch schrittweises Anpassen der mit dem Computer ermittelten Lösungen an experimentellen Kurven ermitteln.

In der vorliegenden Arbeit konnten Computer-Simulationen der Oszillationen über die Formulierung einfacher kinetischer Modelle nicht mehr durchgeführt werden. Diese Modellexperimente, von denen man sich weiteren Aufschluß über den Mechanismus der Oszillationen erhoffen kann, sind aber für die weitere Zukunft geplant.

LEBENSLAUF

7. 9. 53	in Schwabmünchen geboren Vater: Ronald Imbihl, Zahnarzt Mutter: Marianne Imbihl, geb. Eichelhart
1959 - 1964	Volksschule in Schwabmünchen
1964 - 1973	Besuch des Holbeingymnasiums in Augsburg
Mai 1973	Abitur
1973 - 1980	Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität in München
Mai 1979	Hauptdiplomprüfung
Juni 79 - Mai 80	Diplomarbeit am Lehrstuhl von Prof. Dr. G. Ertl am Institut für Physikalische Chemie Thema: LEED-Untersuchungen der H_2- und N_2-Adsorption an Fe-Einkristallen
Juli 1980	Beginn der Arbeit zu einer Dissertation am selben Lehrstuhl